

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 1月22日
Date of Application:

出願番号 特願2003-013349
Application Number:

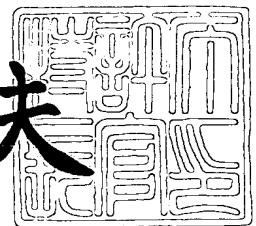
[ST. 10/C] : [JP2003-013349]

出願人 株式会社リコー
Applicant(s):

2003年 8月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 0300016
【提出日】 平成15年 1月22日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 G03G 9/08
【発明の名称】 静電荷像現像用トナー、現像剤、画像形成方法および画像形成装置
【請求項の数】 17
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
【氏名】 杉浦 英樹
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
【氏名】 望月 賢
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
【氏名】 岩本 康敬
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
【氏名】 梅村 和彦
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
【氏名】 朝比奈 安雄
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
【氏名】 中山 慎也
【特許出願人】
【識別番号】 000006747
【氏名又は名称】 株式会社リコー

【代理人】

【識別番号】 100116713

【弁理士】

【氏名又は名称】 酒井 正己

【選任した代理人】

【識別番号】 100094709

【弁理士】

【氏名又は名称】 加々美 紀雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100078994

【弁理士】

【氏名又は名称】 小松 秀岳

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-241921

【出願日】 平成14年 8月22日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 165251

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0117044

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 静電荷像現像用トナー、現像剤、画像形成方法および画像形成装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくともポリエステル樹脂と着色剤を含有するトナーにおいて、トナー表面がトナー内部よりも硬いことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 2】 トナー表面のポリエステル樹脂の硬度がトナー内部のポリエステル樹脂の硬度よりも高いことを特徴とする請求項 1 記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 3】 少なくともポリエステル樹脂と着色剤を含有するトナーにおいて、トナー表面がトナー内部よりも耐熱性が高いことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 4】 トナー表面のポリエステル樹脂の耐熱性がトナー内部のポリエステル樹脂の耐熱性よりも高いことを特徴とする請求項 3 記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 5】 少なくともポリエステル樹脂と着色剤を含有するトナーにおいて、トナー表面がトナー内部よりも樹脂の架橋密度が高いことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 6】 トナー表面のポリエステル樹脂の架橋密度がトナー内部のポリエステル樹脂の架橋密度よりも高いことを特徴とする請求項 5 記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 7】 前記ポリエステル樹脂が窒素原子を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 8】 前記ポリエステル樹脂が窒素原子を含むものであり、トナー全体に対して表面により多く窒素が存在することを特徴とする請求項 7 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 9】 前記窒素の表面量 (S) と全体量 (V) との比 S/V が、 1 ~ 2 ~ 1 0 であることを特徴とする請求項 8 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項10】 前記窒素原子を含むポリエステル樹脂がウレア結合で変性されたポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項7～9のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項11】 前記トナーが、プレポリマーを含むトナー組成物を溶解した有機溶媒の油滴を水系媒体中に分散させ、伸長反応および／または架橋反応により形成された粒子からなることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項12】 前記トナー粒子の平均円径度Eが0.90～0.99の実質球形であることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項13】 前記トナーの円形度SF-1値が100～140、かつ円形度SF-2値が100～130であることを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項14】 前記トナー粒子の体積平均粒径D_vが2～7μmであり、体積平均粒径D_vと個数平均粒径D_nの比D_v／D_nが1.25以下であることを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項15】 少なくとも請求項1～14のいずれかに記載のトナーと磁性粒子からなるキャリアとを含むことを特徴とする二成分系の現像剤。

【請求項16】 静電荷像担持体上の静電荷像を静電荷像現像用現像剤により現像してトナ像を形成し、静電荷像担持体表面に転写材を介し転写手段を当接させ該トナー像を該転写材に静電転写する画像形成装置において、用いる現像剤が磁性粒子からなるキャリアと請求項1～15のいずれかに記載のトナーとからなる二成分系の現像剤である事を特徴とする画像形成装置。

【請求項17】 請求項16に記載の画像形成装置を用いることを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、静電荷像現像用トナー、静電荷像現像用現像剤、画像形成方法およ

び画像形成装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

電子写真装置や静電記録装置等においては、感光体上に形成された静電潜像にトナーを付着させ、それを転写材に転写し、次いで熱により転写材に定着させ、トナー画像を形成している。また、フルカラー画像形成は一般に黒、イエロー、マゼンタ、シアンの4色のトナーを用いて色の再現を行うものであり、各色について現像を行い、各トナー層を転写材上に重ね合わせたトナー像に加熱し、同時に定着することによって、フルカラー画像を得ている。

【0003】

ところが、一般に印刷に見慣れたユーザーからすると、フルカラー複写機における画像は未だ満足できるレベルではなく、写真、印刷に迫る高精細性、高解像度を満足するさらなる高画質化が求められており、電子写真画像の高画質化には小粒径で且つ狭い粒径分布を持つトナーを使用することが知られている。

【0004】

従来から、電気的または磁気的潜像は、トナーによって顕像化されている。静電荷像現像に使用されるトナーは、一般に、結着樹脂中に、着色剤、帶電制御剤、その他の添加剤を含有させた着色粒子であり、その製造方法には、大別して粉碎法と重合法とがある。

【0005】

粉碎法では、熱可塑性樹脂中に、着色剤、帶電制御剤、オフセット防止剤などを溶融混合して均一に分散させ、得られた組成物を粉碎、分級することによりトナーを製造している。粉碎法によれば、ある程度優れた特性を有するトナーを製造することができるが、トナー用材料の選択に制限がある。例えば、溶融混合により得られる組成物は、経済的に使用可能な装置により粉碎し、分級できるものでなければならない。この要請から、溶融混合した組成物は、充分に脆くせざるを得ない。

【0006】

このため、実際に上記組成物を粉碎して粒子にする際に、広範囲の粒径分布が

形成され易く、良好な解像度と階調性のある複写画像を得ようとすると、例えば、粒径 $5 \mu\text{m}$ 以下の微粉と $20 \mu\text{m}$ 以上の粗粉を分級により除去しなければならず、収率が非常に低くなるという欠点がある。また、粉碎法では、着色剤や帶電制御剤などを熱可塑性樹脂中に均一に分散することが困難である。配合剤の不均一な分散は、トナーの流動性、現像性、耐久性、画像品質などに悪影響を及ぼす。

【0007】

近年、これらの粉碎法における問題点を克服するために、例えば懸濁重合法（特許文献1）によってトナー粒子を得ることが行われている。しかしながら、懸濁重合法で得られるトナー粒子は球形であるが、クリーニング性に劣るという欠点がある。

【0008】

画像面積率の低い現像・転写では転写残トナーが少なく、クリーニング不良が問題となることはないが、写真画像など画像面積率の高いものでは、給紙不良等で未転写の画像形成したトナーが感光体上に転写残トナーとして発生することがあり、蓄積すると画像の地汚れを発生してしまう。また、感光体を接触帶電させる帶電ローラ等を汚染してしまい、本来の帶電能力を発揮できなくなってしまう。また低温定着性も十分でなく、定着に必要なエネルギーを多く必要とするため問題であった。

【0009】

一方、乳化重合法により得られる樹脂微粒子を会合させて不定形のトナー粒子を得る方法が開示されている（特許文献2）。しかし、乳化重合法で得られるトナー粒子は、水洗浄工程を経ても、界面活性剤が、表面だけでなく、粒子内部にも多量に残存し、トナーの帶電の環境安定性を損ない、かつ帶電量分布を広げ、得られた画像の地汚れが不良となる。また、残存する界面活性剤により、感光体や帶電ローラ、現像ローラ等が汚染してしまい、本来の帶電能力を発揮できなくなってしまう等、問題であった。

【0010】

一方、熱ローラなどの加熱部材を使用して行われる接触加熱方式による定着工

程においては、加熱部材に対するトナー粒子の離型性（以下、「耐オフセット性」という。）が要求される。この場合、耐オフセット性は、トナー粒子表面に離型剤を存在させることにより向上させることができる。これに対し、特許文献3、4では樹脂微粒子をトナー粒子中に含有させるだけでなく、当該樹脂微粒子がトナー粒子の表面に偏在していることにより、耐オフセット性を向上する方法が開示されている。しかし、この方法は、定着下限温度が上昇し、低温定着性即ち省エネ定着性が十分でないという問題があった。

【0011】

また、乳化重合法によって得られる樹脂微粒子を会合させて不定形のトナー粒子を得る方法では、下記のような問題を生じる。つまり耐オフセット性を向上させるために、離型剤微粒子を会合させる場合において、当該離型剤微粒子がトナー粒子の内部に取り込まれてしまい、この結果、耐オフセット性の向上を十分に図ることができない。

【0012】

また、樹脂微粒子、離型剤微粒子、着色剤微粒子などがランダムに融着してトナー粒子が構成されるので、得られるトナー粒子間において組成（構成成分の含有割合）および構成樹脂の分子量等にバラツキが発生し、この結果、トナー粒子間で表面特性が異なり、長期にわたり安定した画像を形成することができない。さらに低温定着が求められる低温定着システムにおいては、トナー表面に偏在する樹脂微粒子による定着阻害が発生し、定着温度幅を確保できない問題があった。

【0013】

一方、溶解懸濁法（EA;Emulsion-Aggregation法）という新製法が最近提案されている（特許文献5）。この手法は、懸濁重合法がモノマーから粒子を形成するのに対して、有機溶剤等に溶解したポリマーから造粒する手法で、樹脂の選択範囲の拡大や、極性の制御性等の利点をあげている。またトナーの構造制御（コア／シェル構造制御）が可能という利点を挙げているが、シェル構造は樹脂のみの層で顔料やワックスの表面への露出を低下させることを目的にしており、特に樹脂内での構造変化が目的ではなく、またそのような構造にもなっていない（第

4回 日本画像学会・静電気学会ジョイントシンポジウム（2002.7.29）より）
。したがってシェル構造にはなっているがトナー表面は通常の樹脂で特に工夫はなく、より低温定着を目指した際には、耐熱保存性、環境帶電安定性の点で十分でなく問題であった。

【0014】

また、上記懸濁重合法、乳化重合法、溶解懸濁法いずれもスチレンーアクリル系の樹脂を用いることが一般的で、ポリエステル系樹脂では粒子化に難があり粒径、粒度分布、形状制御が困難であった。またより低温定着を目指した場合に定着性に限界があった。

【0015】

ポリエステル樹脂はスチレンアクリル樹脂と異なり、粘度が低く弾性が高いため、低温定着性に優れている。水中で反応が可能であれば、分子量制御等が容易となり、小粒径で狭分布のトナーを造粒することが容易である。しかしながら、工業的なポリエステル樹脂の形成の反応温度は200℃以上であり、水中での反応は不可能であった。

水中での反応を可能として、ポリエステル樹脂を使用したものとして、いわゆる溶解懸濁法があるが、仕込み時の樹脂の分量そのものが、最終的な分子量となり、造粒過程で制御がし難い。また、仕込み時に高分子量のポリエステルを投入するため、粘度が高くなり反応性が低下する等の不具合があった。

【0016】

一方、耐熱保存性、低温定着を目的として、ウレア結合で変性されたポリエステルを使用することも知られているが（特許文献6）、ただ使用するだけでは深さ方向で組成変化を持たせることはできず、特により条件の厳しい環境帶電安定性の点で十分でなく、問題であった。

【0017】

本発明は、後述するように、トナー表面がトナー内部よりも硬いトナー、トナー表面がトナー内部よりも耐熱性が高いトナー、又は、表面がトナー内部よりも架橋密度が高いトナーとすることによって問題点を克服したものであるが、従来の粉碎方法では、溶融して混練し後に粉碎するため、トナー粒子1粒1粒の表面

と内部との硬さを異ならせるように調整することは難しい。

【0018】

また、従来の重合法としては、例えば、特許文献1等に記載された懸濁重合法、特許文献2等に記載された乳化重合法、特許文献5等に記載された溶解懸濁法、特許文献6等に記載されたウレア結合で変性されたポリエステルを使用する工法、等があるが、従来の重合法では、本発明のように、トナー表面がトナー内部よりも硬いトナー、あるいは、トナー表面がトナー内部よりも耐熱性が高いトナー、あるいは、表面がトナー内部よりも架橋密度が高いトナーは得られなかった。

【0019】

上記、従来の重合法の溶解懸濁法は、懸濁重合法がモノマーから粒子を形成するのに対して、有機溶剤等に溶解したポリマーから造粒する手法で、樹脂の選択範囲の拡大や、極性の制御性等の利点を挙げている。またトナーの構造制御（コア／シェル構造制御）が可能という利点を挙げているが、ここでいう、コアシェル構造とは、顔料やワックスの表面の露出を低下させることを目的とし、ワックスや樹脂が含まれている層をコアとし、顔料やワックスが含まれていない層をシェルとしている。この構成であると、顔料やワックスの分布がコアとシェルとでは異なるが、顔料やワックスの分布とトナーの硬さにはなんら関係がなく、特に、樹脂内での構造変化がなく、本願のようにトナー表面がトナー内部よりも硬いトナー、あるいは、トナー表面がトナー内部よりも耐熱性が高いトナー、あるいは、表面がトナー内部よりも架橋密度が高いトナーではない。また、前記構成を有するトナーは、離型性には効果を有するが、従来技術における多岐にわたる課題を解決するためには問題が残っている。

【0020】

コアシェル型のものとして、例えば、特許文献9、10には、樹脂をコアにもシェルにも含むコアシェル型で、シェルの樹脂のほうが、ガラス転移点が高いものの記載がある。また、特許文献11には、ワックスを内包したコアシェル型がある。ここで、上記コアシェル型のものは、界面でワックスの浸透を阻害するものである。また、界面が存在するため、色再現性が悪くなり、さらに定着において

ても界面が存在するため、熱の伝導性が悪くなる。

【0021】

また、電子写真の分野では、高画質化が様々な角度から検討されており、中でも、トナーの小径化および球形化が極めて有効であるとの認識が高まっている。しかし、トナーの小径化が進むにつれて転写性、定着性が低下し、貧弱な画像となってしまう傾向が見られる。一方、トナーを球形化することにより転写性が改善されることが知られている（特許文献7）。

【0022】

このような状況の中、カラー複写機やカラープリンタの分野では、さらに画像形成の高速化が望まれている。高速化のためには「タンデム方式」が有効である（例えば、特許文献8）。「タンデム方式」というのは、画像形成ユニットによって形成された画像を転写ベルトに搬送される单一の転写紙上に順次重ね合わせて転写することにより転写紙上にフルカラー画像を得る方式である。

【0023】

タンデム方式のカラー画像形成装置は、使用可能な転写紙の種類が豊富であり、フルカラー画像の品質も高く、高速度でフルカラー画像を得ることができる、という優れた特質を備える。特に、高速度でフルカラー画像を得ることができるという特質は、他の方式のカラー画像形成装置にはない特有の性質である。

【0024】

一方、球形トナーを用いて高画質化を図りつつ、高速化も達成しようという試みもなされている。しかしながら、より高速化に対応するためには、迅速な定着性が必要とされるが、球形トナーで良好な定着性と低温定着性を兼ね備えたトナーはこれまで実現できていなかった。

【0025】

またトナー製造後の保管時、運搬時における高温高湿、低温低湿環境等はトナーにとって過酷な状況にあり、環境保存後においてもトナー同士が凝集せず、帶電特性、流動性、転写性、定着性の劣化のない、あるいは極めて少ない保存性に優れたトナーが要求されているが、特に球形トナーでこれらに対する有効な手段はこれまで見つかっていなかった。

【0026】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、上記のごとき問題点を解決して、数万枚画像を出力した後でも安定した画像形成を可能にするトナー、現像剤、画像形成装置、画像形成方法を提供することを目的とするものであり、詳細には下記の（1）～（5）を目的とする。

【0027】

（1）クリーニング性を維持しつつ、低温定着システムに対応し、耐オフセット性が良好で、定着装置および画像を汚染することのないトナー、現像剤、画像形成装置、画像形成方法を提供すること。

（2）弱帯電、逆帯電トナートナーが少なく、帯電量分布がシャープで、鮮鋭性の良好な可視画像を長期にわたり形成することができるトナー、現像剤、画像形成装置、画像形成方法を提供すること。

（3）環境保存性（高温高湿、低温低湿）の優れたトナー、現像剤、画像形成装置、画像形成方法を提供すること。

（4）高温高湿、低温低湿環境における帯電安定性に優れた地肌汚れ（かぶり）の少ない画像を形成しつつ、トナーの機内中への飛散が少ない画像形成装置、画像形成方法を提供すること。

（5）画像形成システムとして高耐久、低メンテナンス性を兼ね備えた画像形成装置、画像形成方法を提供すること。

【0028】**【特許文献1】**

特開平9-43909号公報

【特許文献2】

特許第2537503号公報

【特許文献3】

特開2000-292973号公報、

【特許文献4】

特開2000-292978号公報

【特許文献5】

特許第3141783号公報

【特許文献6】

特開平11-133667号公報

【特許文献7】

特開平9-258474号公報

【特許文献8】

特開平5-341617号公報

【特許文献9】

特開平11-305487号公報

【特許文献10】

特開2002-229251号公報

【特許文献11】

特開平5-197193号公報

【0029】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは前記課題を達成すべく銳意検討した結果、少なくとも樹脂と着色剤を含有するトナーにおいて、トナー表面がトナー内部よりも硬いトナー、トナー表面がトナー内部よりも耐熱性が高いトナー、又は、表面がトナー内部よりも架橋密度が高いトナーであることを特徴とする静電荷像現像用トナーを用いることで、クリーニング性を維持しつつ、低温定着システムに対応し、耐オフセット性が良好で、定着装置および画像を汚染することなく、かつ高温高湿、低温低湿環境においても帶電量分布が良好なトナー、現像剤、画像形成装置、画像形成方法が提供できることを見いだした。

【0030】

本発明の、トナー表面がトナー内部よりも硬いトナー、あるいは、トナー表面がトナー内部よりも耐熱性が高いトナー、あるいは、表面がトナー内部よりも架橋密度が高いトナーは、例えば、トナー内部からトナー表面にいくに従って、トナーの硬さ、耐熱性、架橋密度が高くなる構造のものであり、コア-シェル型の

ような2層構造のものとは異なり、トナー内部からトナー表面にいくに従って、トナーの硬さ、耐熱性、架橋密度が高くなる構造を有している。

なお、異なる樹脂を用いた場合も本発明に含まれる。

上記トナー表面がトナー内部よりも硬いトナー、耐熱性が高いトナー、架橋密度が高いトナーとしては、例えば、トナー全体の窒素量の割合に対して表面の窒素量の割合が大きいものが該当する。

【0031】

なお、本発明におけるトナー表面の硬さ柔らかさを表す指標としては、一例として、トナー全体に対して表面により多く窒素が存在するかどうかによって表すが、この方法に限定されるものではない。該方法については後程詳述する。

【0032】

本発明のトナーを得る方法としては、次のような方法がある。

①造粒後、トナー表面がトナー内部よりも硬いトナー、あるいは、トナー表面がトナー内部よりも耐熱性が高いトナー、あるいは、トナー表面がトナー内部よりも架橋密度が高いトナーになるように制御する方法

②造粒する過程でトナー表面がトナー内部よりも硬いトナー、あるいは、トナー表面がトナー内部よりも耐熱性が高いトナー、あるいは、表面がトナー内部よりも架橋密度が高いトナーにする方法

上記①の方法としては、造粒後、酸・アルカリで表面を溶かす方法、上記②としては、反応速度を制御したり、反応開始剤を工夫する方法がある。

反応速度を制御する方法としては、溶媒の選定、温度、pH、反応時のシェアを制御する方法などがある。

【0033】

ここで、該メカニズムの一例として、窒素原子を含むいわゆる変性ポリエステル樹脂を用いた場合について述べる。

そのメカニズムは現在解明中であるが、いくつかの解析データから以下のこと が推測された。窒素原子を含むいわゆる変性ポリエステルを用いることで、通常のポリエステルより硬度を持たせ、熱的にも物理的にもより安定した分子構造を維持させることができる。しかしそのようないわゆる変性ポリエステル樹脂は定着性阻害要因と

なり望ましくない。そこでトナー表面にその硬度の高い含窒素ポリエステル構造をより多く存在させ、耐オフセット性、帶電性、クリーニング性、環境保存性を確保しつつ、内部はより柔らかいポリエステル樹脂で定着性を確保して、耐オフセット性と低温定着性の両立だけでなく環境帶電安定性を達成できているものと推定した。またこの構造は必ずしもシェル構造をとる必要はなく、窒素濃度濃度が全体に対してより高ければ良い事もわかつてきた。

【0034】

また、該含窒素ポリエステル樹脂中の窒素の表面量 (S) と全体量 (V) の比 S/V 値が、1. 2～10、より好ましくは、1. 5～5である静電荷像現像用トナーを用いることで、上記効果がより有効に発揮できることを見いたした。ここで S/V 値が、1. 2未満であると表面硬度が柔らかすぎて耐オフセット性に有効でない。また S/V 値が10を超えると表面硬度が硬くなりすぎて低温定着性が十分でなくなる。

【0035】

また、該窒素原子を含むポリエステル樹脂はウレア結合で変性されたポリエステル樹脂であることで、上記効果がより発揮されるのでより好ましい。さらに、該トナーが、プレポリマーを含むトナー組成物を溶解した有機溶媒の油滴を水系媒体中に分散させ、伸長反応および／または架橋反応により形成された粒子からなることがより好ましい。なぜならば、その伸長反応条件、熟成条件等を厳密にコントロールすることで該窒素原子の偏在程度が制御可能なためである。

【0036】

また、該トナー粒子の平均円径度 E が 0. 90～0. 99 の実質球形である静電荷像現像用トナーとすることで、トナー表面の凹凸が制御でき、窒素原子のトナー表面への分散がより制御しやすくなりより好ましい。また転写性やチリのない高画質画像が得られより好ましい。

【0037】

また、該トナーの円形度 SF-1 値が 100～140、円形度 SF-2 値が 100～130 である静電荷像現像用トナーとすることで、まず、SF2 によりトナー表面の凹凸が制御できるとともに、SF1 でトナー全体形状が制御でき、窒

素原子のトナー表面への分散がより制御しやすくなりより好ましい。また転写性やチリのない高画質画像が得られより好ましい。

【0038】

更に、前記トナーと磁性粒子からなるキャリアとを含む二成分系の現像剤とすることで、含窒素ポリエステルの帯電安定性の不十分な要素をカバーして、必要十分のシャープな帯電量分布を持たせることができて、より好ましい。

【0039】

かくして本発明によれば、以下（1）～（17）が提供される。

（1）少なくともポリエステル樹脂と着色剤を含有するトナーにおいて、トナー表面がトナー内部よりも硬いことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

（2）トナー表面のポリエステル樹脂の硬度がトナー内部のポリエステル樹脂の硬度よりも高いことを特徴とする上記（1）記載の静電荷像現像用トナー。

（3）少なくともポリエステル樹脂と着色剤を含有するトナーにおいて、トナー表面がトナー内部よりも耐熱性が高いことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【0040】

（4）トナー表面のポリエステル樹脂の耐熱性がトナー内部のポリエステル樹脂の耐熱性よりも高いことを特徴とする上記（3）記載の静電荷像現像用トナー。

（5）少なくともポリエステル樹脂と着色剤を含有するトナーにおいて、トナー表面がトナー内部よりも樹脂の架橋密度が高いことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

（6）トナー表面のポリエステル樹脂の架橋密度がトナー内部のポリエステル樹脂の架橋密度よりも高いことを特徴とする上記（5）記載の静電荷像現像用トナー。

【0041】

（7）前記ポリエステル樹脂が窒素原子を含むことを特徴とする上記（1）～（6）のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

（8）前記ポリエステル樹脂が窒素原子を含むものであり、トナー全体に対して表面により多く窒素が存在することを特徴とする上記（7）に記載の静電荷像現像用トナー。

(9) 前記窒素の表面量 (S) と全体量 (V) との比 S/V が、1.2～1.0であることを特徴とする上記(8)に記載の静電荷像現像用トナー。

【0042】

(10) 前記窒素原子を含むポリエスチル樹脂がウレア結合で変性されたポリエスチル樹脂であることを特徴とする上記(7)～(9)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(11) 前記トナーが、プレポリマーを含むトナー組成物を溶解した有機溶媒の油滴を水系媒体中に分散させ、伸長反応および／または架橋反応により形成された粒子からなることを特徴とする上記(1)～(10)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(12) 前記トナー粒子の平均円径度 E が $0.90 \sim 0.99$ の実質球形であることを特徴とする上記(1)～(11)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【0043】

(13) 前記トナーの円形度 $S_F - 1$ 値が $100 \sim 140$ 、かつ円形度 $S_F - 2$ 値が $100 \sim 130$ であることを特徴とする上記(1)～(12)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(14) 前記トナー粒子の体積平均粒径 D_V が $2 \sim 7 \mu\text{m}$ であり、体積平均粒径 D_V と個数平均粒径 D_n の比 D_V/D_n が 1.25 以下であることを特徴とする上記(1)～(13)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(15) 少なくとも上記(1)～(14)のいずれかに記載のトナーと磁性粒子からなるキャリアとを含むことを特徴とする二成分系の現像剤。

【0044】

(16) 静電荷像担持体上の静電荷像を静電荷像現像用現像剤により現像してトナー像を形成し、静電荷像担持体表面に転写材を介し転写手段を当接させ該トナー像を該転写材に静電転写する画像形成装置において、用いる現像剤が磁性粒子からなるキャリアと上記(1)～(15)のいずれかに記載のトナーとからなる二成分系の現像剤である事を特徴とする画像形成装置。

(17) 上記(16)に記載の画像形成装置を用いることを特徴とする画像形成方法。

【0045】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳述する。ここで、本発明に用いられるトナー、現像剤の製法や材料、および電子写真プロセスに関するシステム全般に関しては条件を満たせば、公知のものが全て使用可能である。

【0046】

(窒素全体量)

本発明におけるトナー中の窒素量は以下の手法で測定した。

CHN元素分析法を用い、装置はヤナコCHNコーダーMT-5型を使用した。
。必要であればトナーから樹脂を抽出した後測定する。

1～2mgの試料を一定量の酸素を含むヘリウム（キャリヤーガス）気流中で燃焼させる。燃焼ガスは酸化銅、スルフィックス、銀、還元銅の各層を通って、過剰の酸素、イオウ、ハロゲンの除去されたH₂O、CO₂及びN₂を含むヘリウムを主とした混合気体になる。混合気体の一定容積を混合管内に集め、一定温度下に静置し、次いで一定速度で検出器内に導入する。検出器は直列に連結した3対の差動熱伝導度セルからなっていて、それぞれにH₂O吸収管、CO₂吸収管及び遅延コイルがつながっている。各対を通る間に、混合気体の組成からH₂O、CO₂、N₂が順次除去される結果、入口側と出口側とで熱伝導度に差が生じ、各成分濃度に対応した不平衡電圧としてシグナルが得られことで窒素量が定量可能である。

【0047】

(表面窒素量)

本発明における窒素の表面量は以下の手法で測定した。本発明におけるトナー表面はXPS法により測定される分析深さと定義する。具体的にはトナー表面数nm程度の極表面の分析領域となる。

装置は、XPS（X線光電子分光法）法を用い以下の条件で測定した。

装置 : PHI社製1600S型X線光電子分光装置

X線源 : Mg K α (400W)

分析領域 : 0. 8mm × 2. 0mm

前処理：試料はアルミ皿内に一面に詰め込み、カーボンシートで試料ホルダに接着させて測定した。分析領域から算出すると50000個程度のトナー粒子の平均的な表面窒素量が測定可能となる。

表面原子濃度算出；PHI社提供の相対感度因子を用いた。

【0048】

また得られる結果はatomic%（原子個数%）であるため、その値を重量%に換算して求めた。換算式を以下に示す。

重量% = 窒素量 (atomic%) × 窒素の原子量 (14.01) / Σ (検出された各元素量 (atomic%) × 各元素の原子量)

【0049】

(S/V値)

本発明における窒素の濃度偏在構造は、以下のS/V値で議論することができる。

S/V値 = 窒素原子の表面量 (S ; 重量%) / 窒素原子の全体量 (V ; 重量%)

【0050】

(表面強度)

トナーの表面強度は、微小圧縮試験機等により圧縮強度と（トナーが変形する）変位との関係から推定することできる。

また原子間力顕微鏡のフォースカーブ等からでも算出可能である。

【0051】

(平均円形度E)

本発明におけるトナーは特定の形状と形状の分布を有することが重要であり、平均円形度Eが、0.90～0.99であることが好ましい。0.90以下で、球形からあまりに離れた不定形の形状のトナーでは、満足した転写性やチリのない高画質画像が得られない。また0.99を超える場合、完全な球となり、クリーニング性に不具合が出るため好ましくない。なお形状の計測方法としては粒子を含む懸濁液を平板上の撮像部検知帯に通過させ、CCDカメラで光学的に粒子画像を検知し、解析する光学的検知帯の手法が適当である。

【0052】

この手法で得られる投影面積の等しい相当円の周囲長を実在粒子の周囲長で除した値が平均円形度Eである。トナーが適正な濃度の再現性のある高精細な画像を形成するためには、なお平均円形度Eは0.94～0.99であると、さらに好ましい。クリーニングの容易性に着目すれば、平均円形度Eが0.94～0.99で円形度が0.94未満の粒子が10%以下であるのがより好適である。

【0053】

装置は、フロー式粒子像分析装置FPIA-1000（東亜医用電子株式会社製）により平均円形度Eとして計測できる。具体的な測定方法としては、容器中の予め不純固体物を除去した水100～150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1～0.5ml加え、更に測定試料を0.1～0.5g程度加える。試料を分散した懸濁液は超音波分散器で約1～3分間分散処理を行い、分散液濃度を3000～1万個/ μ lとして前記装置によりトナーの形状及び分布を測定することによって得られる。

【0054】

(円形度SF-1、SF-2)

本発明における円形度である形状係数SF-1、SF-2は、日立製作所製FE-SEM (S-4200)により測定して得られたトナーのSEM像を300個無作為にサンプリングし、その画像情報をインターフェースを介してニレコ社製画像解析装置 (Luzex AP) に導入し解析を行い、下式より算出し得られた値をSF-1、SF-2と定義した。SF-1、SF-2の値はLuzexにより求めた値が好ましいが、同様の解析結果が得られるのであれば特に上記FE-SEM装置、画像解析装置に限定されない。

$$SF-1 = (L^2/A) \times (\pi/4) \times 100$$

$$SF-2 = (P^2/A) \times (1/4\pi) \times 100$$

但し、

L：トナーの絶対最大長

A：トナーの投影面積

P：トナーの最大周長

【0055】

真球であればいざれも100となり、100より値が大きくなるにつれて球形から不定形になる。また特にSF-1はトナー全体の形状（楕円や球等）を表し、SF-2は表面の凹凸程度を示す形状係数となる。

【0056】

（体積平均粒径、 D_v/D_n （体積平均粒径／個数平均粒径の比））

本発明のトナーの体積平均粒径（ D_v ）は2～7 μm がより好ましく、個数平均粒径（ D_n ）との比（ D_v/D_n ）が1.25以下、好ましくは1.10～1.25である乾式トナーにより、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいざれにも優れ、とりわけフルカラー複写機などに用いた場合に画像の光沢性に優れ、更に二成分現像剤においては、長期にわたるトナーの収支が行われても、現像剤中のトナー粒子径の変動が少なくなり、現像装置における長期の攪拌においても、良好で安定した現像性が得られる。

【0057】

また、一成分現像剤として用いた場合において、トナーの収支が行われても、トナーの粒子径の変動が少なくなると共に、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着がなく、現像装置の長期の使用（攪拌）においても、良好で安定した現像性及び画像が得られた。

【0058】

一般的には、トナーの粒子径は小さければ小さい程、高解像で高画質の画像を得る為に有利であると言われているが、逆に転写性やクリーニング性に対しては不利である。また、本発明の範囲よりも体積平均粒子径が小さい場合、二成分現像剤では現像装置における長期の攪拌においてキャリアの表面にトナーが融着し、キャリアの帶電能力を低下させたり、一成分現像剤として用いた場合には、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着を発生させやすくなる。

また、これらの現象は微粉の含有率が本発明の範囲より多いトナーにおいても同様である。

【0059】

逆に、トナーの粒子径が本発明の範囲よりも大きい場合には、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなると共に、現像剤中のトナーの収支が行われた場合にトナーの粒子径の変動が大きくなる場合が多い。また、体積平均粒子径／個数平均粒子径 が 1. 25 よりも大きい場合も同様であることが明らかとなった。

【0060】

(含窒素ポリエステル樹脂)

本発明において、含窒素ポリエステル樹脂として、以下に示す変性ポリエステル系樹脂が使用できる。例えばイソシアネート基を有するポリエステルプレポリマーを用いることが出来る。イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) としては、ポリオール (1) とポリカルボン酸 (2) の重縮合物でかつ活性水素基を有するポリエステルをさらにポリイソシアネート (3) と反応させた物などが挙げられる。上記ポリエステルの有する活性水素基としては、水酸基 (アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基) 、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。

【0061】

ポリオール (1) としては、ジオール (1-1) および3価以上のポリオール (1-2) が挙げられ、(1-1) 単独、または (1-1) と少量の (1-2) の混合物が好ましい。

【0062】

ジオール (1-1) としては、アルキレングリコール (エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオールなど) ; アルキレンエーテルグリコール (ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど) ; 脂環式ジオール (1, 4-シクロヘキサンジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど) ; ビスフェノール類 (ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど) ; 上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド (エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドな

ど) 付加物；上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど）付加物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2～12のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、およびこれと炭素数2～12のアルキレングリコールとの併用である。

【0063】

3価以上のポリオール（1-2）としては、3～8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール（グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペントエリスリトール、ソルビトールなど）；3価以上のフェノール類（トリスフェノールPA、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど）；上記3価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

【0064】

ポリカルボン酸（2）としては、ジカルボン酸（2-1）および3価以上のポリカルボン酸（2-2）が挙げられ、（2-1）単独、および（2-1）と少量の（2-2）の混合物が好ましい。ジカルボン酸（2-1）としては、アルキレンジカルボン酸（コハク酸、アジピン酸、セバシン酸など）；アルケニレンジカルボン酸（マレイン酸、フマール酸など）；芳香族ジカルボン酸（フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など）などが挙げられる。

【0065】

これらのうち好ましいものは、炭素数4～20のアルケニレンジカルボン酸および炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸である。3価以上のポリカルボン酸（2-2）としては、炭素数9～20の芳香族ポリカルボン酸（トリメリット酸、ピロメリット酸など）などが挙げられる。なお、ポリカルボン酸（2）としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル（メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど）を用いてポリオール（1）と反応させてよい。

【0066】

ポリオール（1）とポリカルボン酸（2）の比率は、水酸基[OH]とカルボ

キシル基 [COOH] の当量比 [OH] / [COOH] として、通常 2 / 1 ~ 1 / 1、好ましくは 1.5 / 1 ~ 1 / 1、さらに好ましくは 1.3 / 1 ~ 1.0 2 / 1 である。

【0067】

ポリイソシアネート (3) としては、脂肪族ポリイソシアネート (テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど) ; 脂環式ポリイソシアネート (イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど) ; 芳香族ジイソシアネート (トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど) ; 芳香脂肪族ジイソシアネート (α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど) ; イソシアヌレート類；前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの；およびこれら 2 種以上の併用が挙げられる。

【0068】

ポリイソシアネート (3) の比率は、イソシアネート基 [NCO] と、水酸基を有するポリエステルの水酸基 [OH] の当量比 [NCO] / [OH] として、通常 5 / 1 ~ 1 / 1、好ましくは 4 / 1 ~ 1.2 / 1、さらに好ましくは 2.5 / 1 ~ 1.5 / 1 である。[NCO] / [OH] が 5 を超えると低温定着性が悪化する。[NCO] のモル比が 1 未満では、変性ポリエステル中のウレア含量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。末端にイソシアネート基を有するプレポリマー (A) 中のポリイソシアネート (3) 構成成分の含有量は、通常 0.5 ~ 4.0 重量%、好ましくは 1 ~ 3.0 重量%、さらに好ましくは 2 ~ 2.0 重量% である。0.5 重量% 未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、4.0 重量% を超えると低温定着性が悪化する。

【0069】

イソシアネート基を有するプレポリマー (A) 中の 1 分子当たりに含有するイソシアネート基は、通常 1 個以上、好ましくは、平均 1.5 ~ 3 個、さらに好ましくは、平均 1.8 ~ 2.5 個である。1 分子当たり 1 個未満では、架橋及び／

又は伸長後の変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0070】

(架橋剤及び伸長剤)

本発明において、架橋剤及び／又は伸長剤として、アミン類を用いることができる。アミン類（B）としては、ジアミン（B1）、3価以上のポリアミン（B2）、アミノアルコール（B3）、アミノメルカプタン（B4）、アミノ酸（B5）、およびB1～B5のアミノ基をブロックしたもの（B6）などが挙げられる。

【0071】

ジアミン（B1）としては、芳香族ジアミン（フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4, 4'ジアミノジフェニルメタンなど）；脂環式ジアミン（4, 4'ジアミノ-3, 3'ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど）；および脂肪族ジアミン（エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど）などが挙げられる。

【0072】

3価以上のポリアミン（B2）としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどが挙げられる。アミノアルコール（B3）としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。アミノメルカプタン（B4）としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。

【0073】

アミノ酸（B5）としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。B1～B5のアミノ基をブロックしたもの（B6）としては、前記B1～B5のアミン類とケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど）から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。これらアミン類（B）のうち好ましいものは、B1およびB1と少量のB2の混合物である。

【0074】

さらに、必要により架橋及び／又伸長は停止剤を用いて反応終了後の変性ポリエステルの分子量を調整することができる。停止剤としては、モノアミン（ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど）、およびそれらをブロックしたもの（ケチミン化合物）などが挙げられる。

【0075】

アミン類（B）の比率は、イソシアネート基を有するプレポリマー（A）中のイソシアネート基[NCO]と、アミン類（B）中のアミノ基[NH_x]の当量比[NCO]／[NH_x]として、通常1／2～2／1、好ましくは1.5／1～1／1.5、さらに好ましくは1.2／1～1／1.2である。[NCO]／[NH_x]が2より大きかったり1／2未満では、ウレア変性ポリエステル（i）の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0076】

（未変性ポリエステル）

本発明においては、前記変性されたポリエステル（A）単独使用だけでなく、この（A）と共に、変性されていないポリエステル（C）をトナーバインダー成分として含有させることが重要である。（C）を併用することで、低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が向上する。（C）としては、前記（A）のポリエステル成分と同様なポリオール（1）とポリカルボン酸（2）との重縮合物などが挙げられ、好ましいものも（A）と同様である。また、（C）は無変性のポリエステルだけでなく、ウレア結合以外の化学結合で変性されているものでもよく、例えばウレタン結合で変性されていてもよい。

【0077】

（A）と（C）は少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、耐ホットオフセット性の面で好ましい。従って、（A）のポリエステル成分と（C）は類似の組成が好ましい。（A）を含有させる場合の（A）と（C）の重量比は、通常5／95～75／25、好ましくは10／90～25／75、さらに好ましくは12／88～25／75、特に好ましくは12／88～22／78である。（A）の重量比が5%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱

保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。

【0078】

(C) のピーク分子量は、通常 1000～30000、好ましくは 1500～10000、さらに好ましくは 2000～8000 である。1000 未満では耐熱保存性が悪化し、10000 を超えると低温定着性が悪化する。(C) の水酸基価は 5 以上であることが好ましく、さらに好ましくは 10～120、特に好ましくは 20～80 である。5 未満では耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。(C) の酸価は通常 0.5～4.0、好ましくは 5～35 である。酸価を持たせることで負帯電性となりやすい傾向がある。また、酸価及び水酸基価がそれぞれこの範囲を越えるものは高温高湿度下、低温低湿度下の環境下において、環境の影響を受けやすく、画像の劣化を招きやすい。

【0079】

本発明において、トナーのガラス転移点 (T_g) は通常 40～70°C、好ましくは 45～55°C である。40°C 未満ではトナーの耐熱保存性が悪化し、70°C を超えると低温定着性が不十分となる。架橋及び／又は伸長されたポリエスチル樹脂の共存により、本発明の静電荷像現像用トナーにおいては、公知のポリエスチル系トナーと比較して、ガラス転移点が低くても良好な保存性を示す。

【0080】

トナーの貯蔵弾性率としては、測定周波数 20 Hz において 10000 dyn e/cm² となる温度 (T_G') が、通常 100°C 以上、好ましくは 110～200°C である。100°C 未満では耐ホットオフセット性が悪化する。トナーの粘性としては、測定周波数 20 Hz において 1000 ポイズとなる温度 (T_η) が、通常 180°C 以下、好ましくは 90～160°C である。180°C を超えると低温定着性が悪化する。

【0081】

すなわち、低温定着性と耐ホットオフセット性の両立の観点から、 T_G' は T_η より高いことが好ましい。言い換えると T_G' と T_η の差 ($T_G' - T_\eta$) は 0°C 以上が好ましい。さらに好ましくは 10°C 以上であり、特に好ましくは 20°C 以上である。差の上限は特に限定されない。また、耐熱保存性と低温定着性の

両立の観点から、 T_η と T_g の差は0～100℃が好ましい。さらに好ましくは10～90℃であり、特に好ましくは20～80℃である。

【0082】

(着色剤)

本発明における着色剤としては公知の染料及び顔料が全て使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー（10G、5G、G）、カドミュウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー（GR、A、RN、R）、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー（G、GR）、パーマネントイエロー（NCG）、バルカンファストイエロー（5G、R）、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミュウムレッド、カドミュウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーンミンBS、パーマネントレッド（F2R、F4R、FRL、FRLL、F4RH）、ファストスカーレットVD、ベルカンファストルビンB、ブリリアントスカーレットG、リソールルビンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ポグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジアム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロームバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー（RS、BC）、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサンバイオレット、アント

ラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。着色剤の含有量はトナーに対して通常1～15重量%、好ましくは3～10重量%である。

【0083】

本発明で用いる着色剤は樹脂と複合化されたマスターバッチとして用いることもできる。マスターバッチの製造またはマスターバッチとともに混練されるバインダー樹脂としては、先にあげた変性、未変性ポリエステル樹脂の他にポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- α -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリー-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられ、単独あるいは混合して使用できる。

【0084】

本マスターバッチはマスターバッチ用の樹脂と着色剤とを高せん断力をかけて

混合、混練してマスターバッチを得る事ができる。この際着色剤と樹脂の相互作用を高めるために、有機溶剤を用いる事ができる。またいわゆるフラッシング法と呼ばれる着色剤の水を含んだ水性ペーストを樹脂と有機溶剤とともに混合混練を行い、着色剤を樹脂側に移行させ、水分と有機溶剤成分を除去する方法も着色剤のウエットケーキをそのまま用いる事ができるため乾燥する必要がなく、好ましく用いられる。混合混練するには3本ロールミル等の高せん断分散装置が好ましく用いられる。

【0085】

(離型剤)

トナーバインダー、着色剤とともにワックスを含有させることもできる。本発明のワックスとしては公知のものが使用でき、例えばポリオレフィンワックス（ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなど）；長鎖炭化水素（パラフィンワックス、サゾールワックスなど）；カルボニル基含有ワックスなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、カルボニル基含有ワックスである。カルボニル基含有ワックスとしては、ポリアルカン酸エステル（カルナバワックス、モンタンワックス、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、1,18-オクタデカンジオールジステアレートなど）；ポリアルカノールエステル（トリメリット酸トリステアリル、ジステアリルマレートなど）；ポリアルカン酸アミド（エチレンジアミンジベニルアミドなど）；ポリアルキルアミド（トリメリット酸トリステアリルアミドなど）；およびジアルキルケトン（ジステアリルケトンなど）などが挙げられる。これらカルボニル基含有ワックスのうち好ましいものは、ポリアルカン酸エステルである。

【0086】

本発明のワックスの融点は、通常40～160℃であり、好ましくは50～120℃、さらに好ましくは60～90℃である。融点が40℃未満のワックスは耐熱保存性に悪影響を与え、160℃を超えるワックスは低温での定着時にコールドオフセットを起こしやすい。また、ワックスの溶融粘度は、融点より20℃

高い温度での測定値として、5～1000 c p s が好ましく、さらに好ましくは10～100 c p s である。1000 c p s を超えるワックスは、耐ホットオフセッット性、低温定着性への向上効果に乏しい。トナー中のワックスの含有量は通常0～40重量%であり、好ましくは3～30重量%である。

【0087】

(帶電制御剤)

本発明のトナーは、必要に応じて帶電制御剤を含有してもよい。帶電制御剤としては公知のものが全て使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タングステンの単体または化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等である。

【0088】

具体的にはニグロシン系染料のボントロン03、第四級アンモニウム塩のボントロンP-51、含金属アゾ染料のボントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89（以上、オリエント化学工業社製）、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415（以上、保土谷化学工業社製）、第四級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージNEG VP2036、コピーチャージNX VP434（以上、ヘキスト社製）、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147（日本カーリット社製）、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。

【0089】

本発明において荷電制御剤の使用量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくはバインダー樹脂100

重量部に対して、0.1～1.0重量部の範囲で用いられる。好ましくは、0.2～5重量部の範囲がよい。1.0重量部を越える場合にはトナーの帶電性が大きすぎ、主帶電制御剤の効果を減退させ、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。これらの帶電制御剤はマスター・バッチ、樹脂とともに溶融混練した後溶解分散させる事もできるし、もちろん有機溶剤に直接溶解、分散する際に加えても良いし、トナー表面にトナー粒子作製後に固定化させてもよい。

【0090】

(樹脂微粒子)

本発明では、必要に応じて樹脂微粒子も含有させることができる。使用される樹脂微粒子は、ガラス転移点 (T_g) が40～100°Cであり、重量平均分子量が9千～20万がより好ましく、前述したようにガラス転移点 (T_g) が40°C未満、及び／又は重量平均分子量が9千未満の場合、トナーの保存性が悪化してしまい、保管時および現像機内でブロッキングを発生してしまう。ガラス転移点 (T_g) が100°C以上、及び／又は重量平均分子量が20万以上の場合、樹脂微粒子が定着紙との接着性を阻害してしまい、定着下限温度が上がってしまう。

【0091】

トナー粒子に対する残存率が0.5～5.0wt%にすることがさらに好ましい。残存率が、0.5wt%未満の時、トナーの保存性が悪化してしまい、保管時および現像機内でブロッキングの発生が見られ、また、残存量が5.0wt%以上では、樹脂微粒子がワックスのしみ出しを阻害し、ワックスの離型性効果が得られず、オフセットの発生が見られる。樹脂微粒子の残存率は、トナー粒子に起因せず樹脂微粒子に起因する物質を熱分解ガスクロマトグラフ質量分析計で分析し、そのピーク面積から算出し測定することができる。検出器としては、質量分析計が好ましいが、特に制限はない。

【0092】

樹脂微粒子は水性分散体を形成しうる樹脂であればいかなる樹脂も使用でき、熱可塑性樹脂でも熱硬化性樹脂でもよいが、例えばビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ケ

イ素系樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、アニリン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリカーボネット樹脂等が挙げられる。樹脂微粒子としては、上記の樹脂を2種以上併用しても差し支えない。このうち好ましいのは、微細球状樹脂粒子の水性分散体が得られやすい点から、ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂及びそれらの併用が好ましい。

【0093】

ビニル系樹脂としては、ビニル系モノマーを単独重合または共重合したポリマーで、例えば、スチレン-(メタ)アクリル酸エステル樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、(メタ)アクリル酸-アクリル酸エステル重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸共重合体等が挙げられる。

【0094】

(外添剤)

本発明で得られた着色粒子の流動性や現像性、帯電性を補助するための外添剤としては、無機微粒子を好ましく用いることができる。この無機微粒子の一次粒子径は、5 nm～2 μmであることが好ましく、特に5 nm～500 nmであることが好ましい。また、B E T法による比表面積は、20～500 m²/gであることが好ましい。この無機微粒子の使用割合は、トナーの0.01～5重量%であることが好ましく、特に0.01～2.0重量%であることが好ましい。

【0095】

無機微粒子の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。

【0096】

この他、高分子系微粒子たとえばソープフリー乳化重合や懸濁重合、分散重合によって得られるポリスチレン、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル共

重合体やシリコーン、ベンゾグアナミン、ナイロンなどの重縮合系、熱硬化性樹脂による重合体粒子が挙げられる。

【0097】

このような流動化剤は表面処理を行って、疎水性を上げ、高湿度下においても流動特性や帯電特性の悪化を防止することができる。例えばシランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコーンオイル、変性シリコーンオイルなどが好ましい表面処理剤として挙げられる。

【0098】

感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためのクリーニング性向上剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、例えばポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子などのソープフリー乳化重合などによって製造された、ポリマー微粒子などを挙げることができる。ポリマー微粒子は比較的粒度分布が狭く、体積平均粒径が0.01から1μmのものが好ましい。

【0099】

(トナーの製造法)

[トナーバインダーの製造法]

トナーバインダーは以下の方法などで製造することができる。

ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)を、テトラブトキシチタネート、ジブチルチノキサイドなど公知のエステル化触媒の存在下、150～280℃に加熱し、必要により減圧としながら生成する水を溜去して、水酸基を有するポリエステルを得る。次いで40～140℃にて、これにポリイソシアネート(3)を反応させ、イソシアネート基を有するプレポリマー(A)を得る。

【0100】

[水系媒体中のトナーの製造法]

本発明の乾式トナーは以下の方法で製造することができるが勿論これらに限定されるものではない。

【0101】

本発明のトナーを製造する際に用いる水性相には、予め樹脂微粒子を添加することにより使用する。水性相に用いる水は、水単独でもよいが、水と混和可能な溶剤を併用することもできる。混和可能な溶剤としては、アルコール（メタノール、イソプロパノール、エチレングリコールなど）、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類（メチルセルソルブなど）、低級ケトン類（アセトン、メチルエチルケトンなど）などが挙げられる。

【0102】

トナー粒子は、水性相で有機溶媒に溶解、又は分散させたイソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー（A）からなる分散体を、アミン類（B）と反応させて形成することにより得られる。水性相でポリエステルプレポリマー（A）からなる分散体を安定して形成させる方法としては、水性相に有機溶媒に溶解、又は分散させたポリエステルプレポリマー（A）を含むトナー原料の組成物を加えて、せん断力により分散させる方法などが挙げられる。有機溶媒に溶解、又は分散させたポリエステルプレポリマー（A）と他のトナー組成物である（以下トナー原料と呼ぶ）着色剤、着色剤マスターbatch、離型剤、荷電制御剤、変性されていないポリエステル樹脂などは、水性相で分散体を形成させる際に混合してもよいが、あらかじめトナー原料を混合後、有機溶媒に溶解、又は分散させた後、水性相にその混合物を加えて分散させたほうがより好ましい。

【0103】

また、本発明においては、着色剤、離型剤、荷電制御剤などの他のトナー原料は、必ずしも、水性相で粒子を形成させる時に混合しておく必要はなく、粒子を形成せしめた後、添加してもよい。たとえば、着色剤を含まない粒子を形成させた後、公知の染着の方法で着色剤を添加することもできる。

【0104】

分散の方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の設備が適用できる。分散体の粒径を2～20 μ mにするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常1000～30000 rpm、好ましくは5000～20000 rpmである。分散時間は特に限定はない

が、バッチ方式の場合は、通常0.1～5分である。分散時の温度としては、通常、0～150℃（加圧下）、好ましくは40～98℃である。高温なほうが、ポリエステルプレポリマー（A）からなる分散体の粘度が低く、分散が容易な点で好ましい。

【0105】

ポリエステルプレポリマー（A）を含むトナー組成物100部に対する水性相の使用量は、通常50～2000重量部、好ましくは100～1000重量部である。50重量部未満ではトナー組成物の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。20000重量部を超えると経済的でない。また、必要に応じて、分散剤を用いることもできる。分散剤を用いたほうが、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。

【0106】

トナー組成物が分散された油性相を水性相に乳化、分散するための分散剤としてアルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどの陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ（アミノエチル）グリシン、ジ（オクチルアミノエチル）グリシンやN-アルキル-N, N-ジメチルアンモニウムベタインなどの両性界面活性剤が挙げられる。

【0107】

またフルオロアルキル基を有する界面活性剤を用いることにより、非常に少量でその効果をあげることができる。好ましく用いられるフルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、炭素数2～10のフルオロアルキルカルボン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホニルグルタミン酸ジナトリウム、3-[オメガフルオロアルキル（C6～C11）オキシ]-1-アルキル

(C3～C4)スルホン酸ナトリウム、3-[オメガーフルオロアルカノイル(C6～C8)-N-エチルアミノ]-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル(C11～C20)カルボン酸及び金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸(C7～C13)及びその金属塩、パーフルオロアルキル(C4～C12)スルホン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N-(2ヒドロキシエチル)パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル(C6～C10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル(C6～C10)-N-エチルスルホニルグリシン塩、モノパーフルオロアルキル(C6～C16)エチルリシン酸エステルなどが挙げられる。

【0108】

商品名としては、サーフロンS-111、S-112、S-113(旭硝子社製)、フロラードFC-93、FC-95、FC-98、FC-129(住友3M社製)、ユニダインDS-101、DS-102、(ダイキン工業社製)、メガファックF-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833(大日本インキ社製)、エクトップEF-102、103、104、105、112、123A、123B、306A、501、201、204、(トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-100、F150(ネオス社製)などが挙げられる。

【0109】

また、カチオン界面活性剤としては、フルオロアルキル基を有する脂肪族一級、二級もしくは二級アミン酸、パーフルオロアルキル(C6～C10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩などの脂肪族4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、商品名としてはサーフロンS-121(旭硝子社製)、フロラードFC-135(住友3M社製)、ユニダインDS-202(ダイキン工業社製)、メガファックF-150、F-824(大日本インキ社製)、エクトップEF-132(トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-300(ネオス社製)などが挙げられる。

【0110】

また水に難溶の無機化合物分散剤としてリン酸三カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイトなども用いる事が出来る。

【0111】

また高分子系保護コロイドにより分散液滴を安定化させても良い。例えばアクリル酸、メタクリル酸、 α -シアノアクリル酸、 α -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマール酸、マレイン酸または無水マレイン酸などの酸類、あるいは水酸基を含有する(メタ)アクリル系单量体、例えばアクリル酸 β -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 β -ヒドロキシエチル、アクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなど、ビニルアルコールまたはビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルなど、またはビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなど、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド類、ピニルビリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミンなどの窒素原子、またはその複素環を有するものなどのホモポリマーまたは共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエステルなどのポリオキシエ

チレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類などが使用できる。

【0112】

なお、分散安定剤としてリン酸カルシウム塩などの酸、アルカリに溶解可能なものを用いた場合は、塩酸等の酸により、リン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗するなどの方法によって、微粒子からリン酸カルシウム塩を除去する。その他酵素による分解などの操作によっても除去できる。

【0113】

分散剤を使用した場合には、該分散剤がトナー粒子表面に残存したままとすることもできるが、伸長および／または架橋反応後、洗浄除去するほうがトナーの帶電面から好ましい。

【0114】

伸長および／または架橋反応時間は、プレポリマー（A）の有するイソシアネート基構造とアミン類（B）の組み合わせによる反応性により選択されるが、通常10分～40時間、好ましくは2～24時間である。反応温度は、通常、0～150℃、好ましくは40～98℃である。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的にはジブチルチルラウレート、ジオクチルチルラウレートなどが挙げられる。

【0115】

トナー全体に対して表面により多く窒素が存在するようにするため、この伸長および／または架橋反応時間および反応温度を上記範囲に調整するだけでなく、反応物を混合後、脱溶剤した後、反応を熟成させるのがより好ましい。熟成温度は30℃～80℃、より好ましくは35℃～55℃で、熟成時間は1～24時間、より好ましくは2～10時間である。窒素の表面量（S）と全体量（V）の比S／Vは上記反応条件と脱溶剤条件、熟成条件を制御することで変化させることができ、S／V値を1.2～1.0に制御するために上記範囲にすることがより好ましい。

【0116】

得られた乳化分散体から有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に昇温し

、液滴中の有機溶媒を完全に蒸発除去する方法を採用することができる。あるいはまた、乳化分散体を乾燥雰囲気中に噴霧して、液滴中の非水溶性有機溶媒を完全に除去してトナー微粒子を形成し、合わせて水系分散剤を蒸発除去することも可能である。乳化分散体が噴霧される乾燥雰囲気としては、空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガス等を加熱した気体、特に使用される最高沸点溶媒の沸点以上の温度に加熱された各種気流が一般に用いられる。スプレイドライナー、ベルトドライナー、ロータリーキルンなどの短時間の処理で十分目的とする品質が得られる。

【0117】

乳化分散時の粒度分布が広く、その粒度分布を保って洗浄、乾燥処理が行われた場合、所望の粒度分布に分級して粒度分布を整えることができる。分級操作は液中でサイクロン、デカンター、遠心分離等により、微粒子部分を取り除くことができる。もちろん乾燥後に粉体として取得した後に分級操作を行っても良いが、液体中で行なうことが効率の面で好ましい。得られた不要の微粒子、または粗粒子は再び混練工程に戻して粒子の形成に用いることができる。その際微粒子、または粗粒子はウェットの状態でも構わない。

用いた分散剤は得られた分散液からできるだけ取り除くことが好ましいが、先に述べた分級操作と同時に行なうのが好ましい。

【0118】

得られた乾燥後のトナーの粉体と離型剤微粒子、帯電制御性微粒子、流動化剤微粒子、着色剤微粒子などの異種粒子とともに混合を行ったり、混合粉体に機械的衝撃力を与えることによって表面で固定化、融合化させ、得られる複合体粒子の表面からの異種粒子の脱離を防止することができる。

【0119】

具体的手段としては、高速で回転する羽根によって混合物に衝撃力を加える方法、高速気流中に混合物を投入し、加速させ、粒子同士または複合化した粒子を適当な衝突板に衝突させる方法などがある。装置としては、オングミル（ホソカワミクロン社製）、I式ミル（日本ニューマチック社製）を改造して、粉碎エア一圧力を下げた装置、ハイブリダイゼイションシステム（奈良機械製作所社製）、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、自動乳鉢などがあげられる。

【0120】

また、その他の製造法として、重合法、カプセル法等を用いることも可能である。これらの製造法の概略を以下に述べる。

【0121】

〈重合法1〉

- ① 重合性モノマー、必要に応じて重合開始剤、着色剤、ワックス等を水性分散媒中で造粒する。
- ② 造粒されたモノマー組成物粒子を適当な粒子径に分級する。
- ③ 上記分級により得た規定内粒径のモノマー組成物粒子を重合させる。
- ④ 適当な処理をして分散剤を取り除いた後、上記により得た重合生成物をろ過、水洗、乾燥して母体粒子を得る。

【0122】

〈重合法2〉

- ① 低分子量樹脂、高分子量樹脂、着色剤、ワックス、ワックス分散剤、必要に応じて帶電制御剤等を酢酸エチル等の溶媒を用いた油層分散媒中で分散させる。
- ② 有機微粒子と伸長剤を含んだ水中に滴下し、乳化、収斂させる。
- ③ 前記分散液を加熱し重合、脱溶剤させる。
- ④ 水中で熟成させた後、洗浄、捕集、乾燥して母体粒子を得る。

【0123】

〈カプセル法〉

- ① 樹脂、必要に応じて着色剤等を混練機等で混練し、溶融状態のトナー芯材を得る。
- ② トナー芯材を水中に入れて強く攪拌し、微粒子状の芯材を作製する。
- ③ シェル材溶液中に上記芯材微粒子を入れ、攪拌しながら、貧溶媒を滴下し、芯材表面をシェル材で覆うことによりカプセル化する。
- ④ 上記により得たカプセルをろ過後、乾燥して母体粒子を得る。

【0124】

上記いずれの方法においても、各方法で最適な熟成条件（熟成時間、熟成温度、熟成環境、等）を設定することによって、よりマイルドな反応を促進させるこ

とが可能であり、これによりトナー全体に対して表面により多く窒素を存在させることが可能となる。

【0125】

(二成分用キャリア)

本発明のトナーを二成分系現像剤に用いる場合には、磁性キャリアと混合して用いれば良く、現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア100重量部に対してトナー1～10重量部が好ましい。磁性キャリアとしては、粒子径20～200 μm 程度の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャリアなど従来から公知のものが使用できる。

【0126】

また、被覆材料としては、アミノ系樹脂、例えば尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等があげられる。またポリビニルおよびポリビニリデン系樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂およびスチレンアクリル共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂およびポリブチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ弗化ビニル樹脂、ポリ弗化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、弗化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、弗化ビニリデンと弗化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンと弗化ビニリデンと非弗化単量体とのターポリマー等のフルオロターポリマー、およびシリコーン樹脂等が使用できる。また必要に応じて、導電粉等を被覆樹脂中に含有させてもよい。

【0127】

導電粉としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛等が使用できる。これらの導電粉は、平均粒子径1 μm 以下のものが好ましい。平均粒子径が1 μm よりも大きくなると、電気抵抗の制御が困難になる。

【0128】

また、本発明のトナーはキャリアを使用しない1成分系の磁性トナー或いは、非磁性トナーとしても用いることができる。

【0129】

(中間転写体)

本発明では、中間転写体を用いることもできる。転写システムの中間転写体の1実施形態について説明する。図1は本実施形態に係る複写機の概略構成図である。像担持体としての感光体ドラム（以下、感光体という）10の回りには、帯電装置としての帯電ローラ20、露光装置30、クリーニングブレードを有するクリーニング装置60、除電装置としての除電ランプ70、現像装置40、中間転写体としての中間転写体50とが配設されている。該中間転写体50は、複数の懸架ローラ51によって懸架され、図示しないモータ等の駆動手段により矢印方向に無端状に走行するように構成されている。

【0130】

この該懸架ローラ51の一部は、中間転写体へ転写バイアスを供給する転写バイアスローラとしての役目を兼ねており、図示しない電源から所定の転写バイアス電圧が印加される。また、該中間転写体50のクリーニングブレードを有するクリーニング装置90も配設されている。また、該中間転写体50に対向し、最終転写材としての転写紙100に現像像を転写するための転写手段として転写ローラ80が配設され、該転写ローラ80は図示しない電源装置により転写バイアスを供給される。そして、上記中間転写体50の周りには、電荷付与手段としてのコロナ帯電器52が設けられている。

【0131】

上記現像装置40は、現像剤担持体としての現像ベルト41と、該現像ベルト41の回りに併設した黒（以下、Bkという）現像ユニット45K、イエロー（以下、Yという）現像ユニット45Y、マゼンタ（以下、マゼンタという）現像ユニット45M、シアン（以下、Cという）現像ユニット45Cとから構成されている。また、該現像ベルト41は、複数のベルトローラに張り渡され、図示しないモータ等の駆動手段により矢印方向に無端状に走行するように構成され、上記感光体10との接触部では該感光体10とほぼ同速で移動する。

【0132】

各現像ユニットの構成は共通であるので、以下の説明はBk現像ユニット45Kについてのみ行い、他の現像ユニット45Y、45M、45Cについては、図中でBk現像ユニット45Kにおけるものと対応する部分に、該ユニットにおけるものに付した番号の後にY、M、Cを付すに止め説明は省略する。現像ユニット45Kは、トナー粒子とキャリア液成分とを含む、高粘度、高濃度の液体現像剤を収容する現像タンク42Kと、下部を該現像タンク42K内の液体現像剤に浸漬するように配設された汲み上げローラ43Kと、該汲み上げローラ43Kから汲み上げられた現像剤を薄層化して現像ベルト41に塗布する塗布ローラ44Kとから構成されている。該塗布ローラ44Kは、導電性を有しており、図示しない電源から所定のバイアスが印加される。

【0133】

なお、本実施形態に係る複写機の装置構成としては、図1に示すような装置構成以外にも、図2に示すような、各色の現像ユニット45を感光体10の回りに併設した装置構成であっても良い。

【0134】

次に、本実施形態に係る複写機の動作について説明する。図1において、感光体10を矢印方向に回転駆動しながら帶電ローラ20により一様に帶電した後、露光装置30により図示しない光学系で原稿からの反射光を結像投影して該感光体10上に静電潜像を形成する。この静電潜像は、現像装置40により現像され、顕像としてのトナー像が形成される。現像ベルト41上の現像剤薄層は、現像領域において感光体との接触により薄層の状態で該ベルト41から剥離し、感光体10上の潜像の形成されている部分に移行する。この現像装置40により現像されたトナー像は、感光体10と等速移動している中間転写体50との当接部（一次転写領域）にて中間転写体50の表面に転写される（一次転写）。3色あるいは4色を重ね合わせる転写を行う場合は、この行程を各色ごとに繰り返し、中間転写体50にカラー画像を形成する。

【0135】

上記中間転写体上の重ね合せトナー像に電荷を付与するための上記コロナ帶電

器52を、該中間転写体50の回転方向において、上記感光体10と該中間転写体50との接触対向部の下流側で、かつ該中間転写体50と転写紙100との接触対向部の上流側の位置に設置する。そして、このコロナ帶電器52が、該トナー像に対して、該トナー像を形成するトナー粒子の帶電極性と同極性の真電荷を付与し、転写紙100へ良好な転写がなされるに十分な電荷をトナー像に与える。上記トナー像は、上記コロナ帶電器52によりに帶電された後、上記転写ローラ80からの転写バイアスにより、図示しない給紙部から矢印方向に搬送された転写紙100上に一括転写される（二次転写）。この後、トナー像が転写された転写紙100は、図示しない分離装置により感光体10から分離され、図示しない定着装置で定着処理がなされた後に装置から排紙される。一方、転写後の感光体10は、クリーニング装置60によって未転写トナーが回収除去され、次の帶電に備えて除電ランプ70により残留電荷が除電される。

【0136】

該中間転写体の静止摩擦係数は前述したように、好ましくは0.1～0.6、より好ましくは0.3～0.5が良い。該中間転写体の体積抵抗は数Ωcm以上10³Ωcm以下であることが好ましい。体積抵抗を数Ωcm以上10³Ωcm以下とすることにより、中間転写体自身の帶電を防ぐとともに、電荷付与手段により付与された電荷が該中間転写体上に残留しにくくなるので、二次転写時の転写ムラを防止できる。また、二次転写時の転写バイアス印加を容易にできる。

【0137】

中間転写体の材質は特に制限されず、公知の材料が全て使用できる。その一例を以下に示す。

(1) ヤング率（引張弾性率）の高い材料を単層ベルトとして用いたものあり、PC（ポリカーボネート）、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）、PAT（ポリアルキレンテレフタレート）、PC（ポリカーボネート）／PAT（ポリアルキレンテレフタレート）のブレンド材料、ETFE（エチレンテトラフロロエチレン共重合体）／PC、ETFE／PAT、PC／PATのブレンド材料、カーボンブラック分散の熱硬化性ポリイミドなど。これらヤング率の高い単層ベルトは画像形成時の応力に対する変形量が少なく、特にカラー画像形成時にレジズレ

を生じにくいとの利点を有している。

【0138】

(2) 上記のヤング率の高いベルトを基層とし、その外周上に表面層または中間層を付与した2～3層構成のベルトであり、これら2～3層構成のベルトは単層ベルトの硬さに起因し発生するライン画像の中抜けを防止しうる性能を有している。

【0139】

(3) ゴムおよびエラストマーを用いたヤング率の比較的低いベルトであり、これらのベルトは、その柔らかさによりライン画像の中抜けが殆ど生じない利点を有している。また、ベルトの幅を駆動ロールおよび張架ロールより大きくし、ロールより突出したベルト耳部の弾力性を利用して蛇行を防止するので、リブや蛇行防止装置を必要とせず低コストを実現できる。

【0140】

中間転写ベルトは、従来から弗素系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリイミド樹脂等が使用されてきていたが、近年ベルトの全層や、ベルトの一部を弾性部材にした弾性ベルトが使用されてきている。樹脂ベルトを用いたカラー画像の転写は以下の課題がある。

【0141】

カラー画像は通常4色の着色トナーで形成される。1枚のカラー画像には、1層から4層までのトナー層が形成されている。トナー層は1次転写（感光体から中間転写ベルトへの転写）や、2次転写（中間転写ベルトからシートへの転写）を通過することで圧力を受け、トナー同士の凝集力が高くなる。トナー同士の凝集力が高くなると文字の中抜けやベタ部画像のエッジ抜けの現象が発生しやすくなる。樹脂ベルトは硬度が高くトナー層に応じて変形しないため、トナー層を圧縮させやすく文字の中抜け現象が発生しやすくなる。

【0142】

また、最近はフルカラー画像を様々な用紙、例えば和紙や意図的に凹凸を付けや用紙に画像を形成したいという要求が高くなっている。しかし、平滑性の悪い用紙は転写時にトナーと空隙が発生しやすく、転写抜けが発生しやすくなる

。密着性を高めるために2次転写部の転写圧を高めると、トナー層の凝縮力を高めることになり、上述したような文字の中抜けを発生させることになる。

【0143】

弾性ベルトは次の狙いで使用される。弾性ベルトは、転写部でトナー層、平滑性の悪い用紙に対応して変形する。つまり、局部的な凹凸に追従して弾性ベルトは変形するため、過度にトナー層に対して転写圧を高めることなく、良好な密着性が得られ文字の中抜けの無い、平面性の悪い用紙に対しても均一性の優れた転写画像を得ることが出来る。

【0144】

弾性ベルトの樹脂は、ポリカーボネート、フッ素系樹脂（E T F E、P V D F）、ポリスチレン、クロロポリスチレン、ポリ- α -メチルスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-塩化ビニル共重合体、スチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体（スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体及びスチレン-アクリル酸フェニル共重合体等）、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体（スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸フェニル共重合体等）、スチレン- α -クロルアクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-アクリル酸エステル共重合体等のスチレン系樹脂（スチレンまたはスチレン置換体を含む単重合体または共重合体）、メタクリル酸メチル樹脂、メタクリル酸ブチル樹脂、アクリル酸エチル樹脂、アクリル酸ブチル樹脂、変性アクリル樹脂（シリコーン変性アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂変性アクリル樹脂、アクリル・ウレタン樹脂等）、塩化ビニル樹脂、スチレン-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ロジン変性マレイン酸樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ポリ塩化ビニリデン、アイオノマー樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、ケトン樹脂、エチレン-エチルアクリレート共重合体、キシレン樹脂及びポリビニルブチラール樹脂、ポリアミド樹脂、変性ポリフ

エニレンオキサイド樹脂等からなる群より選ばれる1種類あるいは2種類以上を使用することができる。ただし、上記材料に限定されるものではないことは当然である

【0145】

弾性材ゴム、エラストマーとしては、ブチルゴム、フッ素系ゴム、アクリルゴム、EPDM、NBR、アクリロニトリルーブタジエンースチレンゴム天然ゴム、イソプレンゴム、スチレンーブタジエンゴム、ブタジエンゴム、エチレンーピロピレンゴム、エチレンーピロピレンターポリマー、クロロプロレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、ウレタンゴム、シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエン、エピクロロヒドリン系ゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、多硫化ゴム、ポリノルボルネンゴム、水素化ニトリルゴム、熱可塑性エラストマー（例えばポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリウレタン系、ポリアミド系、ポリウレア、ポリエステル系、フッ素樹脂系）等からなる群より選ばれる1種類あるいは2種類以上を使用することができる。ただし、上記材料に限定されるものではないことは当然である。

【0146】

抵抗値調節用導電剤に特に制限はないが、例えば、カーボンブラック、グラファイト、アルミニウムやニッケル等の金属粉末、酸化錫、酸化チタン、酸化アンチモン、酸化インジウム、チタン酸カリウム、酸化アンチモン-酸化錫複合酸化物（ATO）、酸化インジウム-酸化錫複合酸化物（ITO）等の導電性金属酸化物、導電性金属酸化物は、硫酸バリウム、ケイ酸マグネシウム、炭酸カルシウム等の絶縁性微粒子を被覆したものでもよい。上記導電剤に限定されるものではないことは当然である。

【0147】

表層材料、表層は弾性材料による感光体への汚染防止と、転写ベルト表面への表面摩擦抵抗を低減させてトナーの付着力を小さくしてクリーニング性、2次転写性を高めるものが要求される。たとえばポリウレタン、ポリエステル、エポキシ樹脂等の1種類あるいは2種類以上を使用し表面エネルギーを小さくし潤滑性を高める材料、たとえばフッ素樹脂、フッ素化合物、フッ化炭素、2酸化チタン

、シリコンカーバイト等の粉体、粒子を1種類あるいは2種類以上または粒径を異ならしたもの分散させ使用することができる。またフッ素系ゴム材料のように熱処理を行うことで表面にフッ素リッチな層を形成させ表面エネルギーを小さくさせたものを使用することもできる。

【0148】

ベルトの製造方法としては以下の方法が揚げられるが、これらに限定されるものではなく、また、複数の製法を組み合わせてベルトを製造することが一般的である。

- ・回転する円筒形の型に材料を流し込みベルトを形成する遠心成型法
- ・液体塗料を噴霧し膜を形成させるスプレー塗工法
- ・円筒形の型を材料の溶液の中に浸けて引き上げるディッピング法
- ・内型、外型の中に注入する注型法
- ・円筒形の型にコンパウンドを巻き付け、加硫研磨を行う方法

【0149】

弾性ベルトの伸びを防止する方法として、伸びの少ない芯体樹脂層にゴム層を形成する方法、芯体層に伸びを防止する材料を入れる方法等があるが、特に製法に関わるものではない。

【0150】

伸びを防止する芯体層を構成する材料としては、例えば、綿、絹、などの天然繊維、ポリエステル繊維、ナイロン繊維、アクリル繊維、ポリオレフィン繊維、ポリビニルアルコール繊維、ポリ塩化ビニル繊維、ポリ塩化ビニリデン繊維、ポリウレタン繊維、ポリアセタール繊維、ポリフロロエチレン繊維、フェノール繊維などの合成繊維、炭素繊維、ガラス繊維、ボロン繊維などの無機繊維、鉄繊維、銅繊維などの金属繊維からなる群より選ばれる1種あるいは2種以上を用い、織布状あるいは糸状のものが使用できる。もちろん上記材料に限定されるものではない。

糸は1本または複数のフィラメントを撚ったもの、片撚糸、諸撚糸、双糸等、どのような撚り方であってもよい。また、例えば上記材料群から選択された材質の繊維を混紡してもよい。もちろん糸に適当な導電処理を施して使用することもで

きる。

【0151】

一方織布は、メリヤス織り等どのような織り方の織布でも使用可能であり、もちろん交織した織布も使用可能であり当然導電処理を施すこともできる。

【0152】

芯体層を設ける製造方法は特に限定されるものではない、例えば筒状に織った織布を金型等に被せ、その上に被覆層を設ける方法、筒状に織った織布を液状ゴム等に浸漬して芯体層の片面あるいは両面に被覆層を設ける方法、糸を金型等に任意のピッチで螺旋状に巻き付け、その上に被覆層を設ける方法等を挙げることができる。

【0153】

弾性層の厚さは、弾性層の硬度にもよるが、厚すぎると表面の伸縮が大きくなり表層に亀裂の発生しやすくなる。又、伸縮量が大きくなることから画像に伸びちじみが大きくなること等から厚すぎることは好ましくない（およそ1mm以上）。

【0154】

（タンデム型カラー画像形成装置）

本発明では、タンデム型カラー画像形成装置としても使用できる。タンデム型カラー画像形成装置の実施形態の一例について説明する。タンデム型の電子写真装置には、図3に示すように、各感光体1上の画像を転写装置2により、シート搬送ベルト3で搬送するシートsに順次転写する直接転写方式のものと、図4に示すように、各感光体1上の画像を1次転写装置2によりいったん中間転写体4に順次転写して後、その中間転写体4上の画像を2次転写装置5によりシートsに一括転写する間接転写方式のものとがある。転写装置5は転写搬送ベルトであるが、ローラ形状も方式もある。

【0155】

直接転写方式のものと、間接転写方式のものとを比較すると、前者は、感光体1を並べたタンデム型画像形成装置Tの上流側に給紙装置6を、下流側に定着装置7を配置しなければならず、シート搬送方向に大型化する欠点がある。これに

対し、後者は、2次転写位置を比較的自由に設置することができる。給紙装置6、および定着装置7をタンデム型画像形成装置Tと重ねて配置することができ、小型化が可能となる利点がある。

【0156】

また、前者は、シート搬送方向に大型化しないためには、定着装置7をタンデム型画像形成装置Tに接近して配置することとなる。そのため、シートsがたわむことができる十分な余裕をもって定着装置7を配置することができず、シートsの先端が定着装置7に進入するときの衝撃（特に厚いシートで顕著となる）や、定着装置7を通過するときのシート搬送速度と、転写搬送ベルトによるシート搬送速度との速度差により、定着装置7が上流側の画像形成に影響を及ぼしやすい欠点がある。これに対し、後者は、シートsがたわむことができる十分な余裕をもって定着装置7を配置することができるから、定着装置7がほとんど画像形成に影響を及ぼさないようにすることができる。

【0157】

以上のようなことから、最近は、タンデム型電子写真装置の中の、特に間接転写方式のものが注目されてきている。

そして、この種のカラー電子写真装置では、図4に示すように、1次転写後に感光体1上に残留する転写残トナーを、感光体クリーニング装置8で除去して感光体1表面をクリーニングし、再度の画像形成に備えていた。また、2次転写後に中間転写体4上に残留する転写残トナーを、中間転写体クリーニング装置9で除去して中間転写体4表面をクリーニングし、再度の画像形成に備えていた。

【0158】

以下、図面を参照しつつ、この発明の実施の形態につき説明する。

【0159】

図5は、この発明の一実施の形態を示すもので、タンデム型間接転写方式の電子写真装置である。図中符号100は複写装置本体、200はそれを載せる給紙テーブル、300は複写装置本体100上に取り付けるスキャナ、400はさらにその上に取り付ける原稿自動搬送装置（ADF）である。複写装置本体100には、中央に、無端ベルト状の中間転写体10を設ける。

【0160】

そして、図5に示すとおり、図示例では3つの支持ローラ14・15・16に掛け回して図中時計回りに回転搬送可能とする。

この図示例では、3つのローラの中で第2の支持ローラ15の左に、画像転写後に中間転写体10上に残留する残留トナーを除去する中間転写体クリーニング装置17を設ける。

また、第1の支持ローラ14と第2の支持ローラ15間に張り渡した中間転写体10上には、その搬送方向に沿って、イエロー、シアン、マゼンタ、ブラックの4つの画像形成手段18を横に並べて配置してタンデム画像形成装置20を構成する。

【0161】

そのタンデム画像形成装置20の上には、図5に示すように、さらに露光装置21を設ける。一方、中間転写体10を挟んでタンデム画像形成装置20と反対の側には、2次転写装置22を備える。2次転写装置22は、図示例では、2つのローラ23間に、無端ベルトである2次転写ベルト24を掛け渡して構成し、中間転写体10を介して第3の支持ローラ16に押し当てて配置し、中間転写体10上の画像をシートに転写する。

【0162】

2次転写装置22の横には、シート上の転写画像を定着する定着装置25を設ける。定着装置25は、無端ベルトである定着ベルト26に加圧ローラ27を押し当てて構成する。

上述した2次転写装置22には、画像転写後のシートをこの定着装置25へと搬送するシート搬送機能も備えてなる。もちろん、2次転写装置22として、転写ローラや非接触のチャージャを配置してもよく、そのような場合は、このシート搬送機能を併せて備えることは難しくなる。

なお、図示例では、このような2次転写装置22および定着装置25の下に、上述したタンデム画像形成装置20と平行に、シートの両面に画像を記録すべくシートを反転するシート反転装置28を備える。

【0163】

さて、いまこのカラー電子写真装置を用いてコピーをとるときは、原稿自動搬送装置400の原稿台30上に原稿をセットする。または、原稿自動搬送装置400を開いてスキャナ300のコンタクトガラス32上に原稿をセットし、原稿自動搬送装置400を閉じてそれで押さえる。

【0164】

そして、不図示のスタートスイッチを押すと、原稿自動搬送装置400に原稿をセットしたときは、原稿を搬送してコンタクトガラス32上へと移動して後、他方コンタクトガラス32上に原稿をセットしたときは、直ちにスキャナ300を駆動し、第1走行体33および第2走行体34を走行する。そして、第1走行体33で光源から光を発射するとともに原稿面からの反射光をさらに反射して第2走行体34に向け、第2走行体34のミラーで反射して結像レンズ35を通して読み取りセンサ36に入れ、原稿内容を読み取る。

【0165】

また、不図示のスタートスイッチを押すと、不図示の駆動モータで支持ローラ14・15・16の1つを回転駆動して他の2つの支持ローラを従動回転し、中間転写体10を回転搬送する。同時に、個々の画像形成手段18でその感光体40を回転して各感光体40上にそれぞれ、ブラック・イエロー・マゼンタ・シアンの単色画像を形成する。そして、中間転写体10の搬送とともに、それらの単色画像を順次転写して中間転写体10上に合成カラー画像を形成する。

【0166】

一方、不図示のスタートスイッチを押すと、給紙テーブル200の給紙ローラ42の1つを選択回転し、ペーパーバンク43に多段に備える給紙カセット44の1つからシートを繰り出し、分離ローラ45で1枚ずつ分離して給紙路46に入れ、搬送ローラ47で搬送して複写機本体100内の給紙路48に導き、レジストローラ49に突き当てる。止める。

または、給紙ローラ50を回転して手差しトレイ51上のシートを繰り出し、分離ローラ52で1枚ずつ分離して手差し給紙路53に入れ、同じくレジストローラ49に突き当てる。止める。

【0167】

そして、中間転写体10上の合成カラー画像にタイミングを合わせてレジストローラ49を回転し、中間転写体10と2次転写装置22との間にシートを送り込み、2次転写装置22で転写してシート上にカラー画像を記録する。

【0168】

画像転写後のシートは、2次転写装置22で搬送して定着装置25へと送り込み、定着装置25で熱と圧力を加えて転写画像を定着して後、切換爪55で切り換えて排出ローラ56で排出し、排紙トレイ57上にスタックする。または、切換爪55で切り換えてシート反転装置28に入れ、そこで反転して再び転写位置へと導き、裏面にも画像を記録して後、排出ローラ56で排紙トレイ57上に排出する。

【0169】

一方、画像転写後の中間転写体10は、中間転写体クリーニング装置17で、画像転写後に中間転写体10上に残留する残留トナーを除去し、タンデム画像形成装置20による再度の画像形成に備える。

ここで、レジストローラ49は一般的には接地されて使用されることが多いが、シートの紙粉除去のためにバイアスを印加することも可能である。

【0170】

さて、上述したタンデム画像形成装置20において、個々の画像形成手段18は、詳しくは、例えば図6に示すように、ドラム状の感光体40のまわりに、帯電装置60、現像装置61、1次転写装置62、感光体クリーニング装置63、除電装置64などを備えてなる。

【0171】

【実施例】

以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。また、以下では、部は重量部を示す。

【0172】

まず、トナーの物性及びトナー特性の評価手法について説明する。

(評価項目及び評価手法)

1) 粒径

トナーの粒径は、コールターエレクトロニクス社製の粒度測定器「コールターカウンター T A I I 」を用い、アパーチャーダイアフラム径 $100 \mu\text{m}$ で測定した。体積平均粒径および個数平均粒径は上記粒度測定器により求めた。

【0173】

2) 平均円形度 E

フロー式粒子像分析装置 F P I A - 1 0 0 0 (東亜医用電子株式会社製) により平均円形度 E が計測できる。具体的な測定方法としては、容器中の予め不純固体物を除去した水 120 ml 中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスフォン酸塩を 0.3 ml 加え、更に測定試料を 0.2 g 程度加える。試料を分散した懸濁液は超音波分散器で約 2 分間分散処理を行い、分散液濃度を約 $5000 \text{ 個}/\mu\text{l}$ として前記装置によりトナーの形状及び分布を測定することによって得られる。

【0174】

3) 円形度 S F - 1、 S F - 2

日立製作所製 F E - S E M (S-4200) により測定して得られたトナーの S E M 像を 300 個無作為にサンプリングし、その画像情報をインターフェースを介してニレコ社製画像解析装置 (L u z e x A P) に導入し解析を行うことによって求めた。

【0175】

4) 定着性

リコー製 imagio Neo 450 を改造してベルト定着方式として、普通紙及び厚紙の転写紙 (リコー製タイプ6200及びNBSリコー製複写印刷用紙<135>) にベタ画像で、 $1.0 \pm 0.1 \text{ mg}/\text{cm}^2$ のトナー付着量で定着評価した。定着ベルトの温度を変化させて定着試験を行い、普通紙でホットオフセットの発生しない上限温度を定着上限温度とした。また厚紙で定着下限温度を測定した。定着下限温度は、得られた定着画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が 70% 以上となる定着ロール温度をもって定着下限温度とした。定着上限温度は 190°C 以上、定着下限温度は 140°C 以下が望ましい。

【0176】

5) クリーニング性

100枚出力後の清掃工程を通過した感光体上の転写残トナーをスコッチテープ（住友スリーエム（株）製）で白紙に移し、それをマクベス反射濃度計RD514型で測定し、ブランクとの差が0.005未満のものを◎、0.005～0.010のものを○、0.011～0.02のものを△、0.02を超えるものを×として評価した。

【0177】

6) 帯電安定性

リコー製IPSi0 Color8100をオイルレス定着方式に改造してチューニングした評価機を用いて、各トナーを用いて画像面積率5%チャート連続100000枚出力耐久試験を実施し、そのときの帯電量の変化を評価した。現像剤1gを計量し、ブローオフ法により帯電量変化を求めた。帯電量の変化が $5 \mu C/g$ 以下の場合は○、 $10 \mu C/g$ 以下の場合は△、 $10 \mu C/g$ を超える場合は×とした。

【0178】

7) 画像濃度

リコー製imadio Neo 450を改造してベルト定着方式として、普通紙の転写紙（リコー製 タイプ6200）に $0.4 \pm 0.1 mg/cm^2$ の付着量におけるベタ画像出力後、画像濃度をX-Rite（X-Rite社製）により測定した。画像濃度1.4以上を○、それ未満を×とした。

【0179】

8) 画像粒状性、鮮鋭性

リコー製IPSi0 Color8100をオイルレス定着方式に改造してチューニングした評価機を用い、単色で写真画像の出力を行い、粒状性、鮮鋭性の度合を目視にて評価した。良好なものから◎、○、△、×で評価した。◎はオフセット印刷並、○はオフセット印刷よりわずかに悪い程度、△はオフセット印刷よりかなり悪い程度、×は従来の電子写真画像程度で非常に悪い。

【0180】

9) カブリ

温度10℃、湿度15%の環境において、リコー製IPSiO Color8100をオイルレス定着方式に改造してチューニングした評価機を用いて、各トナーを用いて画像面積率5%チャート連続100000枚出力耐久試験を実施後の転写紙上地肌部のトナー汚れ度合を目視（ルーペ）にて評価した。良好なものから◎、○、△、×で評価した。◎は、トナー汚れがまったく観察されず良好な状態、○は、わずかに汚れが観察される程度で問題とはならない、△は少し汚れが観察される程度、×は許容範囲外で非常に汚れがあり問題となる。

【0181】

10) トナー飛散

温度40℃、湿度90%の環境において、リコー製IPSiO Color8100をオイルレス定着方式に改造してチューニングした評価機を用いて、各トナーを用いて画像面積率5%チャート連続100000枚出力耐久試験を実施後の複写機内のトナー汚染状態を目視にて評価した。◎は、トナー汚れがまったく観察されず良好状態、○は、わずかに汚れが観察される程度で問題とはならない、△は少し汚れが観察される程度、×は許容範囲外で非常に汚れがあり問題となる。

【0182】

11) 環境保存性

トナーを10gずつ計量し、20mlのガラス容器に入れ、100回ガラス瓶をタッピングした後、温度55℃、湿度80%にセットした恒温槽に24時間放置した後、針入度計で針入度を測定した。また低温低湿（10℃、15%）環境に保存したトナーも同様に針入度を評価し、高温高湿、低温低湿環境で、より針入度が小さい方の値を採用して評価した。良好なものから、◎：20mm以上、○：15mm以上20mm未満、△：10mm以上～15mm未満、×：10mm未満、とした。

【0183】

（二成分現像剤評価）

二成分系現像剤で画像評価する場合は、以下のように、シリコーン樹脂により0.5μmの平均厚さでコーティングされた平均粒径35μmのフェライトキャリアを用い、キャリア100重量部に対し各色トナー7重量部を容器が転動して

攪拌される型式のターブラーミキサーを用いて均一混合し帶電させて、現像剤を作製した。

【0184】

【キャリアの製造方法】

・芯材

Cu-Znフェライト粒子（重量平均径：35μm）：5000部

・コート材

トルエン : 450部

シリコーン樹脂SR2400 : 450部

(東レ・ダウコーニング・シリコーン製、不揮発分50%)

アミノシランSH6020 : 10部

(東レ・ダウコーニング・シリコーン製)

カーボンブラック : 10部

上記コート材を10分間スターラーで分散してコート液を調整し、このコート液と芯材を流動床内に回転式底板ディスクと攪拌羽根を設けた旋回流を形成させながらコートを行うコーティング装置に投入して、当該コート液を芯材上に塗布した。得られた塗布物を電気炉で250℃、2時間焼成し上記キャリアを得た。

【0185】

【実施例1】

製造例1（有機微粒子エマルションの合成）

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、水683部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩（エレミノールRS-30、三洋化成工業製）11部、スチレン83部、メタクリル酸83部、アクリル酸ブチル110部、過硫酸アンモニウム1部を仕込み、3800回転/分で30分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度75℃まで昇温し4時間反応させた。さらに、1%過硫酸アンモニウム水溶液30部加え、75℃で6時間熟成してビニル系樹脂（スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩の共重合体）の水性分散液【微粒子分散液1】を得た。【微粒子分散液1】をLA-92

0で測定した体積平均粒径は、110 nmであった。[微粒子分散液1]の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分のTgは58℃であり、重量平均分子量は13万であった。

【0186】

製造例2（水相の調整）

水990部、[微粒子分散液1]83部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの48.3%水溶液（エレミノールMON-7）：三洋化成工業（株）製）37部、酢酸エチル90部を混合攪拌し、乳白色の液体を得た。これを[水相1]とする。

【0187】

製造例3（低分子ポリエステルの合成）

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物229部、ビスフェノールAプロピレンオキサイド3モル付加物529部、テレフタル酸208部、アジピン酸46部およびジブチルチノキサイド2部を入れ、常圧で230℃で7時間反応させ、さらに10～15mmHgの減圧で5時間反応させた後、反応容器に無水トリメリット酸44部を入れ、180℃、常圧で3時間反応させ、[低分子ポリエステル1]を得た。[低分子ポリエステル1]は、数平均分子量2300、重量平均分子量6700、Tg43℃、酸価25であった。

【0188】

製造例4（中間体ポリエステルの合成）

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物682部、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物81部、テレフタル酸283部、無水トリメリット酸22部およびジブチルチノキサイド2部を入れ、常圧で230℃で7時間反応させ、さらに10～15mmHgの減圧で5時間反応させて[中間体ポリエステル1]を得た。[中間体ポリエステル1]は、数平均分子量2200、重量平均分子量9700、Tg54℃、酸価0.5、水酸基価52であった。

次に、冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、[中間体ポリ

エステル1] 410部、イソホロンジイソシアネート89部、酢酸エチル500部を入れ100℃で5時間反応させ、[プレポリマー1]を得た。[プレポリマー1]の遊離イソシアネート重量%は、1.53%であった。

【0189】

製造例5 (ケチミンの合成)

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、イソホロンジアミン170部とメチルエチルケトン75部を仕込み、50℃で4時間半反応を行い、[ケチミン化合物1]を得た。[ケチミン化合物1]のアミン価は417であった。

【0190】

製造例6 (マスターバッチ(MB)の合成)

水1200部、カーボンブラック(Printex35 デクサ製)540部〔DBP吸油量=42ml/100mg、pH=9.5〕、ポリエステル樹脂1200部を加え、ヘンシェルミキサー(三井鉱山社製)で混合し、混合物を2本ロールを用いて130℃で1時間混練後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、[マスターバッチ1]を得た。

【0191】

製造例7 (油相の作製)

攪拌棒および温度計をセットした容器に、[低分子ポリエステル1]378部、カルナバWAX100部、酢酸エチル947部を仕込み、攪拌下80℃に昇温し、80℃のまま5時間保持した後、1時間で30℃に冷却した。次いで容器に[マスターバッチ1]500部、酢酸エチル500部を仕込み、1時間混合し[原料溶解液1]を得た。

【0192】

[原料溶解液1]1324部を容器に移し、ビーズミル(ウルトラビスコミル、アイメックス社製)を用いて、送液速度1kg/hr、ディスク周速度6m/秒、0.5mmジルコニアビーズを80体積%充填、3パスの条件で、カーボンブラック、WAXの分散を行った。次いで、[低分子ポリエステル1]の65%酢酸エチル溶液1324部加え、上記条件のビーズミルで2パスし、[顔料・WAX分散液1]を得た。[顔料・WAX分散液1]の固体分濃度(130℃、3

0分) は50%であった。

【0193】

製造例8 (乳化→脱溶剤)

[顔料・WAX分散液1] 749部、[プレポリマー1]を115部、[ケチミン化合物1] 2.9部を容器に入れ、TKホモミキサー(特殊機化製)で5,000 rpmで2分間混合した後、容器に[水相1] 1200部を加え、TKホモミキサーで、回転数13,000 rpmで25分間混合し[乳化スラリー1]を得た。

攪拌機および温度計をセットした容器に、[乳化スラリー1]を投入し、30℃で8時間脱溶剤した後、45℃で7時間熟成を行い、[分散スラリー1]を得た。

【0194】

製造例9 (洗浄→乾燥)

[分散スラリー1] 100部を減圧濾過した後、

- ①：濾過ケーキにイオン交換水100部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12,000 rpmで10分間)した後濾過した。
- ②：①の濾過ケーキに10%水酸化ナトリウム水溶液100部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12,000 rpmで30分間)した後、減圧濾過した。
- ③：②の濾過ケーキに10%塩酸100部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12,000 rpmで10分間)した後濾過した。
- ④：③の濾過ケーキにイオン交換水300部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12,000 rpmで10分間)した後濾過する操作を2回行い[濾過ケーキ1]を得た。

【0195】

[濾過ケーキ1]を循風乾燥機にて45℃で48時間乾燥し、目開き75μmメッシュで篩い[トナー母体粒子1]を得た。その後、[トナー母体粒子1] 100部に疎水性シリカ1部と、疎水化酸化チタン1部をヘンシェルミキサーにて混合して[トナー1]を得た。得られた[トナー1]の物性は表1、評価結果は

表2に示した。

【0196】

【実施例2】

実施例1において、乳化から脱溶剤の工程を以下の条件に変更した以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。得られたトナーの物性は表1、評価結果は表2に示した。

【0197】

製造例10（乳化→脱溶剤）

[顔料・WAX分散液1] 749部、[プレポリマー1]を115部、[ケチミン化合物1] 2.9部を容器に入れ、TKホモミキサー（特殊機化製）で5,000 rpmで1分間混合した後、容器に[水相1] 1200部を加え、TKホモミキサーで、回転数13,000 rpmで25分間混合し[乳化スラリー2]を得た。

搅拌機および温度計をセットした容器に、[乳化スラリー2]を投入し、30℃で8時間脱溶剤した後、45℃で5時間熟成を行い、[分散スラリー2]を得た。

【0198】

【実施例3】

実施例1において、乳化から脱溶剤の工程を以下の条件に変更した以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。得られたトナーの物性は表1、評価結果は表2に示した。

【0199】

製造例11（乳化→脱溶剤）

[顔料・WAX分散液1] 749部、[プレポリマー1]を115部、[ケチミン化合物1] 2.9部を容器に入れ、TKホモミキサー（特殊機化製）で5,000 rpmで1分間混合した後、容器に[水相1] 1200部を加え、TKホモミキサーで、回転数13,000 rpmで15分間混合し[乳化スラリー3]を得た。

搅拌機および温度計をセットした容器に、[乳化スラリー3]を投入し、30

℃で8時間脱溶剤した後、45℃で7時間熟成を行い、[分散スラリー3]を得た。

【0200】

【実施例4】

実施例1において、乳化から脱溶剤の工程を以下の条件に変更した以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。得られたトナーの物性は表1、評価結果は表2に示した。

【0201】

製造例12（乳化→脱溶剤）

[顔料・WAX分散液1] 749部、[プレポリマー1]を115部、[ケチミン化合物1] 2.9部を容器に入れ、TKホモミキサー（特殊機化製）で5,000rpmで1分間混合した後、容器に[水相1] 1200部を加え、TKホモミキサーで、回転数12,000rpmで2時間混合し[乳化スラリー4]を得た。

攪拌機および温度計をセットした容器に、[乳化スラリー4]を投入し、30℃で8時間脱溶剤した後、45℃で8時間熟成を行い、[分散スラリー4]を得た。

【0202】

【実施例5】

実施例1において、乳化から脱溶剤の工程を以下の条件に変更した以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。得られたトナーの物性は表1、評価結果は表2に示した。

【0203】

製造例13（乳化→脱溶剤）

[顔料・WAX分散液1] 749部、[プレポリマー1]を115部、[ケチミン化合物1] 2.9部を容器に入れ、TKホモミキサー（特殊機化製）で5,000rpmで1分間混合した後、容器に[水相1] 1200部を加え、TKホモミキサーで、回転数14,000rpmで20分間混合し[乳化スラリー5]を得た。

搅拌機および温度計をセットした容器に、[乳化スラリー5]を投入し、30℃で10時間脱溶剤した後、45℃で8時間熟成を行い、[分散スラリー5]を得た。

【0204】

【実施例6】

実施例1において、乳化から脱溶剤の工程を以下の条件に変更した以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。得られたトナーの物性は表1、評価結果は表2に示した。

【0205】

製造例14（乳化→脱溶剤）

[顔料・WAX分散液1] 749部、[プレポリマー1]を115部、[ケチミン化合物1] 2.9部を容器に入れ、TKホモミキサー（特殊機化製）で5,000 rpmで1分間混合した後、容器に[水相1] 1200部を加え、TKホモミキサーで、回転数13,000 rpmで20分間混合し[乳化スラリー6]を得た。

搅拌機および温度計をセットした容器に、[乳化スラリー6]を投入し、30℃で10時間脱溶剤した後、40℃で3時間熟成を行い、[分散スラリー6]を得た。

【0206】

【実施例7】

実施例1において、乳化から脱溶剤の工程を以下の条件に変更した以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。得られたトナーの物性は表1、評価結果は表2に示した。

【0207】

製造例15（乳化→脱溶剤）

[顔料・WAX分散液1] 749部、[プレポリマー1]を115部、[ケチミン化合物1] 2.9部を容器に入れ、TKホモミキサー（特殊機化製）で5,000 rpmで1分間混合した後、容器に[水相1] 1200部を加え、TKホモミキサーで、回転数13,000 rpmで20分間混合し[乳化スラリー7]

を得た。

攪拌機および温度計をセットした容器に、[乳化スラリー7]を投入し、30℃で10時間脱溶剤した後、50℃で20時間熟成を行い、[分散スラリー7]を得た。

【0208】

【実施例8】

実施例1において、水相の調整工程を以下の条件に変更した以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。得られたトナーの物性は表1、評価結果は表2に示した。

【0209】

製造例16（水相の調整）

水990部、[微粒子分散液1]50部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの48.3%水溶液（エレミノールMON-7）：三洋化成工業製）35部、酢酸エチル80部を混合攪拌し、乳白色の液体を得た。これを[水相2]とする。

【0210】

【実施例9】

実施例1において、油相の作製工程を以下の条件に変更した以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。得られたトナーの物性は表1、評価結果は表2に示した。

【0211】

製造例17（油相の作製）

攪拌棒および温度計をセットした容器に、[低分子ポリエステル1]378部、カルナバ／ライスWAX100部（カルナバ／ライスの重量比は、7／3）、酢酸エチル947部を仕込み、攪拌下80℃に昇温し、80℃のまま5時間保持した後、1時間で30℃に冷却した。次いで容器に[マスターバッチ1]500部、酢酸エチル500部を仕込み、1時間混合し[原料溶解液2]を得た。

[原料溶解液2]1324部を容器に移し、ビーズミル（ウルトラビスコミル、アイメックス社製）を用いて、送液速度1kg/hr、ディスク周速度6m/

秒、0.5mmジルコニアビーズを80体積%充填、3パスの条件で、カーボンブラック、WAXの分散を行った。次いで、[低分子ポリエステル1]の65%酢酸エチル溶液1324部加え、上記条件のビーズミルで2パスし、[顔料・WAX分散液2]を得た。[顔料・WAX分散液2]の固体分濃度(130℃、30分)は50%であった。

【0212】

【実施例10】

実施例1において、油相の作製工程を以下の条件に変更した以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。得られたトナーの物性は表1、評価結果は表2に示した。

【0213】

製造例18（油相の作製）

攪拌棒および温度計をセットした容器に、[低分子ポリエステル1]378部、カルナバ／ライスWAX100部（カルナバ／ライスの重量比は、8／2）、酢酸エチル947部を仕込み、攪拌下80℃に昇温し、80℃のまま5時間保持した後、1時間で30℃に冷却した。次いで容器に[マスターバッチ1]500部、酢酸エチル500部を仕込み、1時間混合し[原料溶解液3]を得た。

[原料溶解液3]1324部を容器に移し、ビーズミル（ウルトラビスコミル、アイメックス社製）を用いて、送液速度1kg/hr、ディスク周速度6m/秒、0.5mmジルコニアビーズを80体積%充填、3パスの条件で、カーボンブラック、WAXの分散を行った。次いで、[低分子ポリエステル1]の65%酢酸エチル溶液1324部加え、上記条件のビーズミルで4パスし、[顔料・WAX分散液3]を得た。[顔料・WAX分散液3]の固体分濃度(130℃、30分)は50%であった。

【0214】

【実施例11】

実施例1において、油相の作製工程を以下の条件に変更した以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。得られたトナーの物性は表1、評価結果は表2に示した。

【0215】

製造例19（油相の作製）

搅拌棒および温度計をセットした容器に、 [低分子ポリエステル1] 378部、カルナバ／ライスWAX100部（カルナバ／ライスの重量比は、5／5）、酢酸エチル947部を仕込み、搅拌下80℃に昇温し、80℃のまま5時間保持した後、1時間で30℃に冷却した。次いで容器に [マスターバッチ1] 500部、酢酸エチル500部を仕込み、1時間混合し [原料溶解液4] を得た。

[原料溶解液4] 1324部を容器に移し、ビーズミル（ウルトラビスマル、アイメックス社製）を用いて、送液速度1kg/hr、ディスク周速度6m/秒、0.5mmジルコニアビーズを80体積%充填、3パスの条件で、カーボンブラック、WAXの分散を行った。次いで、[低分子ポリエステル1] の65%酢酸エチル溶液1324部加え、上記条件のビーズミルで3パスし、[顔料・WAX分散液4] を得た。[顔料・WAX分散液4] の固体分濃度（130℃、30分）は50%であった。

【0216】

【比較例1】

<第1工程>

[分散液（1）の調製]

スチレン	： 370 g
n-ブチルアクリレート	： 30 g
アクリル酸	： 8 g
ドデカンチオール	： 24 g
四臭化炭素	： 4 g

【0217】

以上を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤（三洋化成（株）製：ノニポール400）6g及びアニオン性界面活性剤（第一工業製薬（株）製：ネオゲンSC）10gをイオン交換水550gに溶解したのに、フラスコ中で分散し、乳化し、10分ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸アンモニウム4gを溶解したイオン交換水50gを投入し、窒素置換を行った後、前記フラスコ内

を攪拌しながら内容物が70℃になるまでオイルバスで加熱し、5時間そのまま乳化重合を継続した。その結果、平均粒径が155nm、ガラス転移点が59℃、重量平均分子量（M_w）が12,000である樹脂粒子を分散させてなる分散液（1）を調製した。

【0218】

[分散液（2）の調製]

スチレン	： 280 g
n-ブチルアクリレート	： 120 g
アクリル酸	： 8 g

【0219】

以上を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤（三洋化成（株）製：ノニポール400）6g及びアニオン性界面活性剤（第一工業製薬（株）製：ネオゲンSC）12gをイオン交換水550gに溶解したのに、フラスコ中で分散し、乳化し、10分ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸アンモニウム3gを溶解したイオン交換水50gを投入し、窒素置換を行った後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が70℃になるまでオイルバスで加熱し、5時間そのまま乳化重合を継続し、平均粒径が105nm、ガラス転移点が53℃、重量平均分子量（M_w）が550,000である樹脂粒子を分散させてなる分散液（2）を調製した。

【0220】

[着色剤分散液（1）の調製]

カーボンブラック	： 50 g
(キャボット社製：モーガルL)	
非イオン性界面活性剤	： 5 g
(三洋化成（株）製：ノニポール400)	
イオン交換水・	： 200 g

【0221】

以上を混合し、溶解し、ホモジナイザー（IKA社製：ウルトラタラックスT50）を用いて10分間分散し、平均粒径が250nmである着色剤（カーボン

ブラック) を分散させてなる着色剤分散液(1)を調製した。

【0222】

[離型剤分散液(1)の調製]

パラフィンワックス : 50 g

(日本精蠅(株) 製: HNP0190、融点85℃)

カチオン性界面活性剤 : 5 g

(花王(株) 製: サニゾールB50)

イオン交換水 : 200 g

【0223】

以上を95℃に加熱して、ホモジナイザー(IKA社製: ウルトラタラックスT50)を用いて分散した後、圧力吐出型ホモジナイザーで分散処理し、平均粒径が550nmである離型剤を分散させてなる離型剤分散液(1)を調製した。

【0224】

[凝集粒子の調製]

分散液(1) : 120 g

分散液(2) : 80 g

着色剤分散液(1) : 30 g

離型剤分散液(1) : 40 g

カチオン性界面活性剤 : 1.5 g

(花王(株) 製: サニゾールB50)

【0225】

以上を丸型ステンレス製フラスコ中でホモジナイザー(IKA社製: ウルトラタラックスT50)を用いて混合し、分散した後、加熱用オイルバス中でフラスコ内を攪拌しながら48℃まで加熱した。48℃で30分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると平均粒径が約5μmである凝集粒子(体積: 95cm³)が形成されていることが確認された。

【0226】

<第2工程>

[付着粒子の調製]

ここに、樹脂含有微粒子分散液としての分散液（1）を緩やかに60g追加した。なお、前記分散液（1）に含まれる樹脂粒子の体積は25cm³である。そして、加熱用オイルバスの温度を50℃に上げて1時間保持した。

【0227】

＜第3工程＞

その後、ここにアニオン性界面活性剤（第一工業製薬（株）製：ネオゲンSC）3gを追加した後、前記ステンレス製フラスコを密閉し、磁力シールを用いて攪拌を継続しながら、105℃まで加熱し、3時間保持した。そして、冷却後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、乾燥させることにより、トナー母体を得た。その後、トナー母体粒子100部に疎水性シリカ1部と、疎水化酸化チタン1部をヘンシェルミキサーにて混合してトナーを得た。得られたトナーの物性は表1、評価結果は表2に示した。

【0228】

【比較例2】

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物724部、イソフタル酸276部およびジブチルチノキサイド2部を入れ、常圧で230℃で8時間反応させ、さらに10～15mmHgの減圧で5時間反応させた後、160℃まで冷却して、これに32部の無水フタル酸を加えて2時間反応させた。

【0229】

次いで、80℃まで冷却し、酢酸エチル中にてイソホロンジイソシアネート188部と2時間反応を行いイソシアネート含有プレポリマー（1）を得た。次いでプレポリマー（1）267部とイソホロンジアミン14部を50℃で2時間反応させ、重量平均分子量64000のウレア変性ポリエステル（1）を得た。上記と同様にビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物724部、テレフタル酸138部およびイソフタル酸138部を常圧下、230℃で6時間重縮合し、次いで10～15mmHgの減圧で5時間反応させて、ピーク分子量2300、水酸基価55、酸価1の変性されていないポリエステル（a）を得た。

【0230】

ウレア変性ポリエステル（1）200部と変性されていないポリエステル（a）800部を酢酸エチル／MEK（1／1）混合溶剤1000部に溶解、混合し、トナーバインダー（1）の酢酸エチル／MEK溶液を得た。冷却管、攪拌機および温度計付の反応槽中に、水942部、ハイドロキシアパタイト10%懸濁液（日本化学工業（株）製スーパタイト10）58部を入れておき、攪拌下にトナーバインダー（1）の酢酸エチル／MEK溶液1000部を加えて分散した。98℃まで昇温して有機溶剤を溜去し、冷却後水から濾別、洗浄、乾燥し、本発明のトナーバインダー（1）を得た。

トナーバインダー（1）のT_gは52℃、T_ηは123℃、T_{G'}は132℃であった。

【0231】

前記トナーバインダー（1）100部、グリセリントリベヘネート7部およびシアニンブルーKRO（山陽色素（株）製）4部を下記の方法でトナー化した。まず、ヘンシェルミキサ（三井三池化工機（株）製 FM10B）を用いて予備混合した後、二軸混練機（（株）池貝製 PCM-30）で混練した。ついで超音速ジェット粉碎機ラボジェット（日本ニューマチック工業（株）製）を用いて微粉碎した後、気流分級機（日本ニューマチック工業（株）製 MDS-I）で分級してトナー母体粒子を得た。その後、トナー母体粒子100部に疎水性シリカ1部と、疎水化酸化チタン1部をヘンシェルミキサーにて混合してトナーを得た。得られたトナーの物性は表1、評価結果は表2に示した。

【0232】

【比較例3】

（プレポリマーの製造例）

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物724部、イソフタル酸276部およびジブチルチノオキサイド2部を入れ、常圧で230℃で8時間反応させ、さらに10～15mmHgの減圧で脱水しながら5時間反応させた後、160℃まで冷却して、これに74部の無水フタル酸を加えて2時間反応させた。次いで、80℃まで冷却し、トルエン中にてエチレングリコールジグリシジルエーテル174部と2時間

反応させて重量平均分子量13000のエポキシ基含有プレポリマー（1）を得た。

【0233】

（ケチミン化合物の製造例）

攪拌棒および温度計のついた反応槽中にイソホロンジアミン30部とメチルエチルケトン70部を仕込み、50℃で5時間反応を行いケチミン化合物（1）を得た。

【0234】

（デッドポリマーの製造例）

上記と同様にビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物654部、テレフタル酸ジメチルエステル516部を常圧下、230℃で6時間重縮合し、次いで10～15mmHgの減圧で脱水しながら5時間反応させて、ピーク分子量2400、水酸基価2のデッドポリマー（1）を得た。

【0235】

（トナーの製造例）

ビーカー内に前記のプレポリマー（1）15.4部、デッドポリマー（1）64部、酢酸エチル78.6部を入れ、攪拌し溶解した。次いで、ペンタエリスリトールテトラベヘネート20部、シアニンブルーKRO（山陽色素製）4部を入れ、60℃にてTK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。最後に、ケチミン化合物（1）2.7部を加え溶解させた。これをトナー材料溶液（1）とする。

【0236】

ビーカー内にイオン交換水706部、ハイドロキシアパタイト10%懸濁液（日本化学工業（株）製スーパタイト10）294部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部を入れ均一に溶解した。ついで60℃に昇温し、TK式ホモミキサーで12000rpmに攪拌しながら、上記トナー材料溶液（1）を投入し10分間攪拌した。ついでこの混合液を攪拌棒および温度計付のコルベンに移し、98℃まで昇温して、ウレア化反応をさせながら溶剤を除去し、濾別、洗浄、乾燥した後、風力分級してトナー母体粒子を得た。

【0237】

その後、トナー母体粒子100部に疎水性シリカ1部と、疎水化酸化チタン1部をヘンシェルミキサーにて混合してトナーを得た。該トナーバインダー成分の、重量平均分子量は14000、数平均分子量は2000、ガラス転移点（Tg）は52℃であった。得られたトナーの物性は表1、評価結果は表2に示した。

【0238】

【表1】

表1 物性値

	S/V値	円形度			粒径		
		平均円形度E	円形度SF1	円形度SF2	体積平均粒径(Dv)	個数平均粒径(Dn)	Dv/Dn
実施例1	3.1	0.95	120	115	6.4	5.5	1.16
実施例2	1.7	0.94	125	121	6.5	5.2	1.25
実施例3	2.1	0.95	128	110	3.1	2.6	1.19
実施例4	8.6	0.93	115	117	8.1	6.9	1.17
実施例5	1.3	0.97	118	106	5.5	4.5	1.22
実施例6	1.1	0.96	129	121	6.3	5.9	1.07
実施例7	13	0.98	121	118	4.5	4.0	1.13
実施例8	3.1	0.89	138	127	6.7	5.4	1.24
実施例9	3.4	0.91	141	128	5.1	4.2	1.21
実施例10	2.8	0.92	137	132	5.3	4.9	1.08
実施例11	9.7	0.92	134	127	5.8	4.6	1.26
比較例1	0.0	0.91	122	129	6.6	5.6	1.18
比較例2	0.8	0.88	148	133	7.0	5.8	1.21
比較例3	0.7	0.94	120	125	3.3	2.8	1.18

【0239】

【表2】

表2 評価結果

	定着特性		クリーニング性	帯電安定性	画像濃度	画像粒状性、鮮銳性	カブリ	トナー飛散	環境保存性
	定着下限温度(°C)	定着上限温度(°C)							
実施例1	140	210以上	○	○	○	○	○	○	○
実施例2	130	190	○	○	○	○	○	○	○
実施例3	130	210以上	△	○	○	◎	△	△	○
実施例4	140	210以上	○	○	○	△	◎	◎	○
実施例5	125	190	△	○	○	◎	○	○	△
実施例6	125	150	△	○	○	○	○	△	△
実施例7	145	190	○	△	○	△	○	○	○
実施例8	140	210以上	○	△	○	△	○	○	○
実施例9	135	200	△	○	○	△	○	△	○
実施例10	145	185	◎	△	○	△	△	△	○
実施例11	155	195	△	○	○	△	△	△	△
比較例1	150	185	○	×	×	△	×	×	×
比較例2	145	150	◎	△	×	×	△	×	△
比較例3	145	150	○	×	×	△	×	×	×

【0240】**【発明の効果】**

本発明は以下の効果を奏する。

- 1) クリーニング性を維持しつつ、低温定着システムに対応し、耐オフセット性が良好で、定着装置および画像を汚染することのないトナー、現像剤、画像形成装置、画像形成方法を提供することができる。
- 2) 弱帯電、逆帯電トナートナーが少なく、帯電量分布がシャープで、鮮鋭性の良好な可視画像を長期にわたり形成することができるトナー、現像剤、画像形成装置、画像形成方法を提供することができる。
- 3) 環境保存性（高温高湿、低温低湿）の優れたトナー、現像剤、画像形成装置、画像形成方法を提供することができる。
- 4) 高温高湿、低温低湿環境における帯電安定性に優れた地肌汚れ（かぶり）の少ない画像を形成しつつ、トナーの機内中への飛散が少ない画像形成装置、画像形成方法を提供することができる。
- 5) 画像形成システムとして高耐久、低メンテナンス性を兼ね備えた画像形成装置、画像形成方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】**【図 1】**

本発明の画像形成方法に用いる画像形成装置の概略図である。

【図 2】

各色の現像ユニットを感光体回りに併設した装置構成を有する画像形成装置の概略図である。

【図 3】

直接転写方式の静電荷像現像装置の構成を示す概略図である。

【図 4】

間接転写方式の静電荷像現像装置の構成を示す概略図である。

【図 5】

タンデム型間接転写方式の静電荷像現像装置の構成を示す概略図である。

【図 6】

タンデム画像形成装置における各画像形成手段の構成を示す概略図である。

【符号の説明】

<図1、2>

- 10 感光体
- 20 帯電ローラ
- 30 露光装置
- 40 現像装置
- 41 現像ベルト
- 42 現像タンク
- 43 汲み上げローラ
- 44 塗布ローラ
- 45 現像ユニット
- 50 中間転写体
- 51 懸架ローラ
- 52 コロナ帯電器
- 53 定電流源
- 60 クリーニング装置
- 70 除電ランプ
- 80 転写ローラ
- 90 クリーニング装置
- 100 転写紙

<図3、4>

- 1 感光体
- 2 転写装置
- 3 シート搬送ベルト
- s シート
- 4 中間転写体
- 5 2次転写装置
- 6 給紙装置

7 定着装置

8 感光体クリーニング装置

<図5、6>

10 中間転写体

14・15・16 支持ローラ

17 中間転写体クリーニング装置

18 画像形成手段

20 タンデム画像形成装置

22 2次転写装置

23 ローラ

24 2次転写ベルト

25 定着装置

26 定着ベルト

28 シート反転装置

30 原稿台

32 コンタクトガラス

33 第1走行体

34 第2走行体

35 結像レンズ

36 読取りセンサ

40 感光体

42 給紙ローラ

43 ペーパーバンク

44 給紙カセット

45 分離ローラ

46 給紙路

47 搬送ローラ

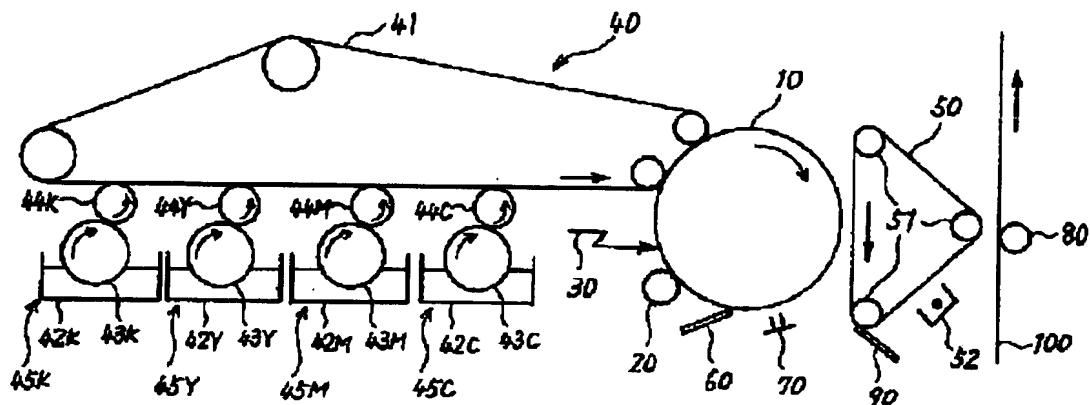
48 給紙路

49 レジストローラ

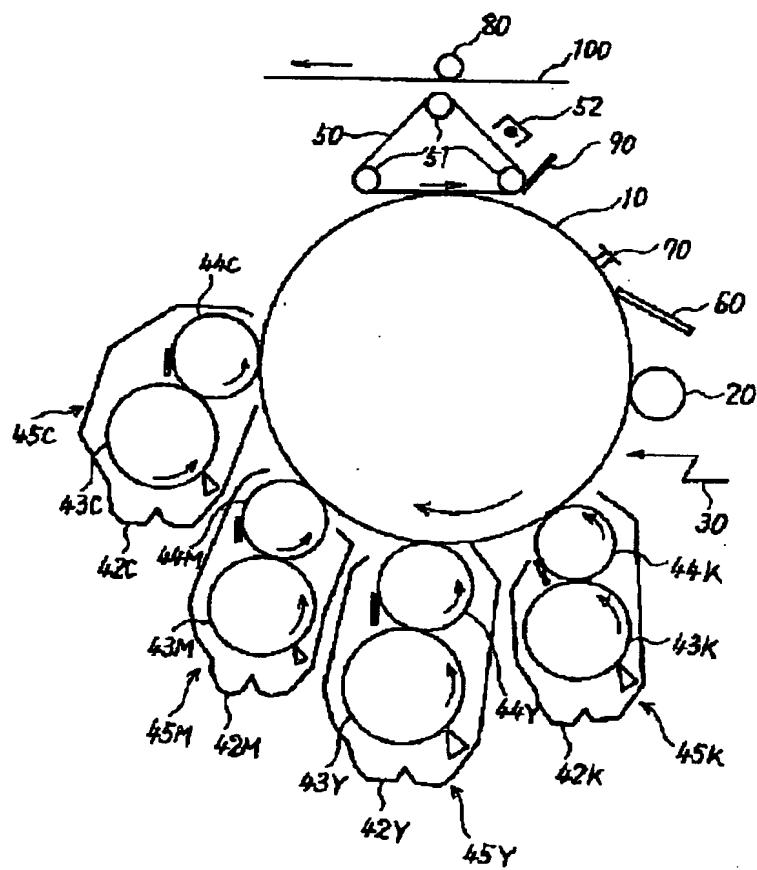
- 50 紙ローラ
- 51 手差しトレイ
- 52 分離ローラ
- 53 手差し給紙路
- 55 切換爪
- 56 排出ローラ
- 57 排紙トレイ
- 60 帯電装置
- 61 現像装置
- 62 1次転写装置
- 63 感光体クリーニング装置
- 64 除電装置
- 100 複写装置本体
- 200 紙テーブル
- 300 スキャナ
- 400 原稿自動搬送装置 (ADF)

【書類名】 図面

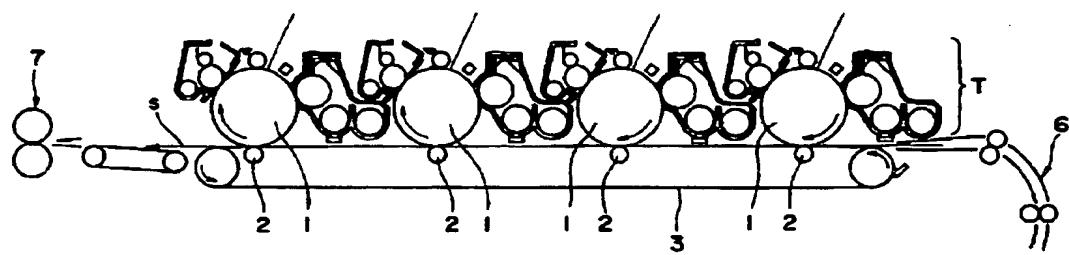
【図 1】



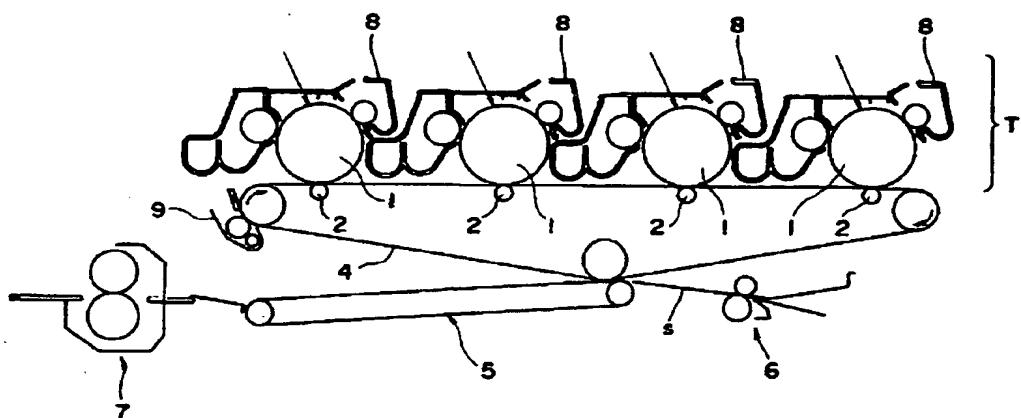
【図 2】



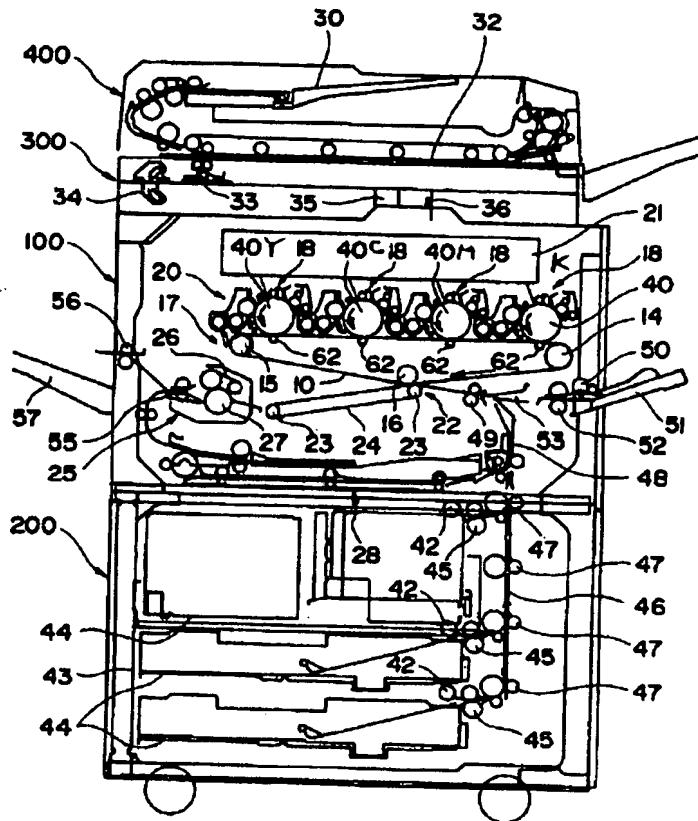
【図3】



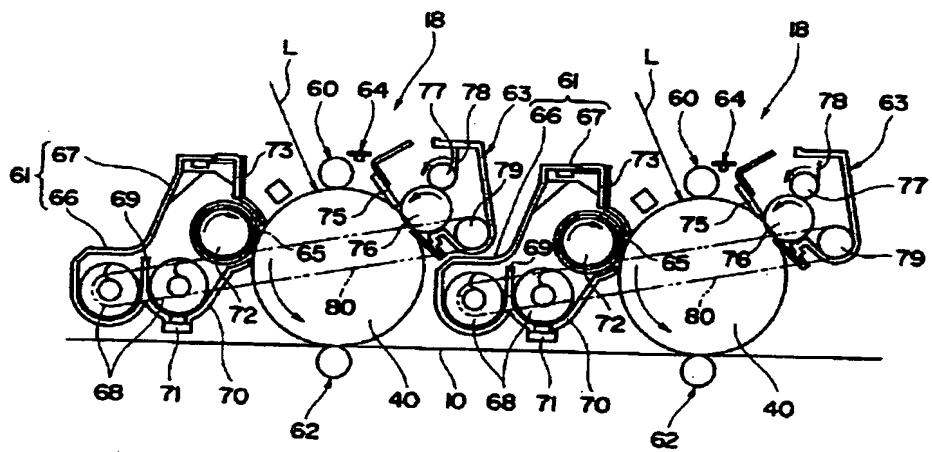
【図4】



【図5】



【圖 6】



【書類名】 要約書

【課題】 良好な定着性と低温定着性を兼ね備えると共に、帶電特性、流動性、転写性、定着性の劣化のない保存性に優れた球形トナーを提供すること。

【解決手段】 少なくとも窒素原子を含むポリエステル樹脂と着色剤とを含むトナーにおいて、該窒素の、トナー表面における存在量（表面量：S）とトナー全体における存在量（V）との比 S/V を $1.2 \sim 10$ とする。また、前記窒素原子を含むポリエステル樹脂はウレア結合で変性されたポリエステル樹脂であることが好ましく、トナー粒子の平均円径度Eが $0.90 \sim 0.99$ の実質球形であることが好ましい。

【選択図】 なし

特願 2003-013349

出願人履歴情報

識別番号 [000006747]

1. 変更年月日 1990年 8月24日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
氏 名 株式会社リコー

2. 変更年月日 2002年 5月17日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
氏 名 株式会社リコー